Untersuchung des Quenching und der beim Meßprozeß mit Flüssigszintillationszählern auftretenden Verzerrung von β-Spektren

Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
Abteilung für Physik und Astronomie
an der Ruhr-Universität Bochum

von
Helmuth Renner
aus Czernowitz

1981

Untersuchung des Quenching und der beim Meßprozeß mit Flüssigszintillationszählern auftretenden Verzerrung von β-Spektren

DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

der

Abteilung für Physik
und Astronomie
an der Ruhr-Universität Bochum

von

Helmuth Renner
aus
Czernowitz

1981

Inhaltsverzeichnis

Seite

Zusammenfassung

1. Einleitung 1

2. Theoretische Grundlagen 7
2.1 Zur Theorie der ß-Spektren 7
2.2 Zur Theorie des Quencheffektes 9
2.2.1 Flüssigszintillatoren 10
2.2.2 Der Szintillationsprozeß 11
2.2.3 Transfer der Anregungsenergie 16
2.2.4 Quenching 20

3. Experimentelle Technik 24
3.1 Mechanischer Aufbau 25
3.2 Vorversuche 28
3.2.1 Energieauflösung der Meßapparatur 28
3.2.2 Energie-Kanal Kalibrierung 31
3.2.3 Identifizierung von Farbquenchern 32
3.3 Herstellung der Meßproben für die Spektroskopie 34

4. Verzerrung der ß-Flüssigszintillationsspektren 39
4.1 Statistische Linienverbreiterung 39
4.2 Raumwinkelverteilung
4.2.1 Experimentelle Ermittlung der Raumwinkelverteilung 46
4.2.2 Berechnung der Raumwinkelverteilung 51
4.3 Auswirkungen der Raumwinkelverteilung und der statistischen Linienverbreiterung auf die Energiekalibrierung mit Compton-Spektren 56

5. Quenchuntersuchungen 62
5.1 Modell A 64
5.2 Modell B 71
5.3 Abschließende Betrachtungen 80

UNIV. LEIDEN BIBL.

Seite

6. Zusammenfassende Diskussion 83

Literaturverzeichnis 87

Anhang

A Zur rechnerischen Ermittlung der Raumwinkelverteilung 93

B Tabellarische Zusammenfassung der Meßdaten 99

Zusammenfassung

Zur Untersuchung des Problems des chemischen Quenching werden die von einem Flüssigszintillations-Spektrometer registrierten β-Energiespektren des ^{14}C-n-Hexadekan herangezogen.

Flüssigszintillatoren, die durch chemische Quencher verunreinigt sind, zeigen eine verminderte Quantenausbeute des vom β-Strahler im Szintillator erzeugten Fluoreszenzlichtes gegenüber reinen Flüssigszintillatoren und sind so Ursache einer, in der Literatur als Impulseinkürzung bezeichneten, Reduzierung der vom Detektor erzeugten Spannungsimpulse. Folge dieser Impulseinkürzung ist eine Stauchung der Spektren, Spektreneinkürzung genannt, die in den vorliegenden Untersuchungen als Maß für die "Quenchstärke" benutzt wird.

Als Quencher dienen etwa 30 organische Substanzen, die in jeweils genau dosierten Mengen zwei verschiedenen Flüssigszintillatoren - auf der Basis Toluol/PPO, bzw. Dioxan/Naphthalin/PPO - zugesetzt werden. Die auf solche Art künstlich verunreinigten Szintillatoren liefern gequenchte Spektren, die mit dem ungequenchten Spektrum verglichen werden.

Zur Beschreibung des Quenchvorganges wird gewöhnlich die Stern-Volmer-Gleichung benutzt. Es wird gezeigt, daß diese Gleichung nicht immer zu befriedigenden Aussagen führt. Während bei geringen Quencherkonzentrationen wenig Probleme auftreten, erweist sich für "starke" Quencher und hohe Konzentrationen die von Stern-Volmer vorausgesetzte lineare Abhängigkeit der Reduzierung der Fluoreszenzquantenausbeute von der Quencherkonzentration als nicht zutreffend.

Aus Modellvorstellungen über den Mechanismus des chemischen Quenching werden zwei Beziehungen entwickelt, die eine quantitative Berechnung der Impulseinkürzung ermöglichen. Aus einem der Modelle wird eine modifizierte Stern-Volmer-Gleichung abgeleitet, der alle chemischen Quencher gehorchen.

1. Einleitung

Es gibt eine Reihe von Methoden zur Untersuchung des Zerfalls β-instabiler Isotope. Nur einige davon können für die Zerfallsmessung energiearmer β-Strahler angewendet werden. Darunter ist auch das seit Anfang der 50er Jahre als Flüssigszintillations-Analyse (engl. Liquid-Scintillation-Analyse, oder kurz LS-Analyse) bekannte Meßverfahren, das seither weite Verbreitung gefunden hat, z.B. Rfn.[1,2,3].

Zur Umsetzung der β-Energie in Licht, das von nachgeschalteten Photomultipliern in Spannungsimpulse transformiert wird, benutzt man hier statt der sonst üblichen Kristallszintillatoren organische Flüssigszintillatoren. In ihnen werden die Isotope gelöst und gestatten so praktisch absolute Zerfallsmessungen, da die Selbstabsorption im Präparat sowie die Absorption im Detektorfenster wegfällt und 4π-Geometrie erreicht wird.

Diese Vorteile werden durch eine Reihe von Erscheinungen nicht unerheblich geschmälert, die man unter dem Sammelbegriff "Quenching" zusammenfaßt: Jedes energiereiche Quant oder Teilchen löst im Flüssigszintillator primär Anregungs- und Ionisationsprozesse aus, die im Endergebnis zu einem Lichtblitz kurzer Dauer, der Szintillation, führen. Die Quencheffekte werden i.a. durch im Flüssigszintillator gelöste Fremdsubstanzen, die Quencher, hervorgerufen und stören den normalen Absorptions-Emissions-Zyklus. Störungen durch Absorption des Lichtes auf dem Wege vom Szintillationsort zur Photokathode des Multipliers heißen optisches oder Farbquenching, Störungen des Lichtemissionsprozesses nennt man chemisches Quenching. Beide Arten reduzieren die Zahl der Photonen die je Ereignis schließlich zur Photokathode gelangen und haben somit eine Impulshöhenerniedrigung, auch Impulseinkürzung genannt, zur Folge.

Die durch ein Quant oder Teilchen der Energie E erzeugte Impulshöhe $h(E)$, gemessen als Spannung U am Detektor, kann

beschrieben werden durch die Beziehung[4]:

$$h(E) = k(1-q_{opt})(1-q_{ch})E \qquad \text{Gl. 1.1}$$

k ist der Konversionsfaktor (der Dimension U/E) bei Abwesenheit von Quenchern, q_{opt} und q_{ch} sind die dimensionslosen Reduktionsfaktoren infolge optischen bzw. chemischen Quenching. Somit besteht strenge Proportionalität zwischen Energie und Impulshöhe. Der Konversionsfaktor k ist von der Zusammensetzung und der chemischen Struktur der für den Flüssigszintillator verwendeten Substanzen abhängig.

Während der Reduktionsfaktor q_{opt} vor allem durch den optischen Absorptionskoeffizienten und die Konzentration des Quenchers, entsprechend dem Lambert-Beerschen Gesetz, bestimmt wird, treten bei der Ermittlung von q_{ch} einige Schwierigkeiten auf, die vor allem durch die zahlreichen, verschiedenen Mechanismen des chemischen Quenching hervorgerufen werden. Diese Mechanismen ergeben sich aus Reaktionen zwischen den durch die Stoßprozesse bei der Energieabsorption deformierten oder angeregten Molekülen der Szintillatorsubstanzen und den Quenchern. Es ist zu erwarten, daß q_{ch} u.a. vom chemischen Aufbau der Quenchsubstanz abhängt.

Eine qualitative Beschreibung der Zusammenhänge zwischen der chemischen Struktur der Quencher und der Stärke des Quencheffektes findet sich bei Birks[5]. Dermitzel und Rösseler[6] bringen eine halbquantitative Darstellung dieses Sachverhaltes. Sie benutzen als Maß für die Quenchstärke die Fluoreszenzlöschung. Ihrer Arbeit ist die grafische Darstellung, Abb. 1.1, für eine Auswahl häufig auftretender Quencher entnommen.

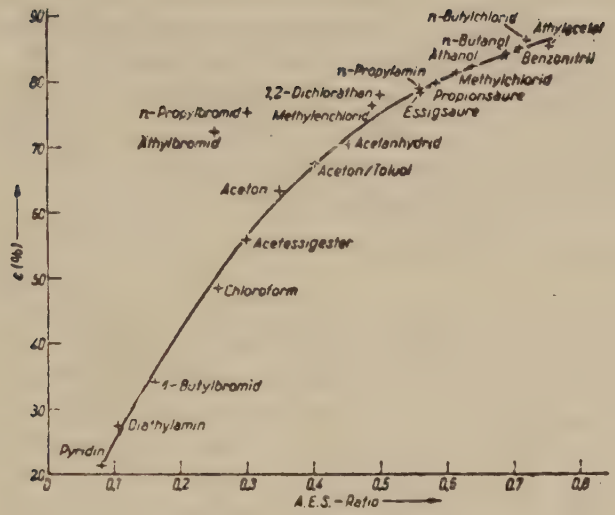


Abb. 1.1: Fluoreszenzlöschung ε in Abhängigkeit von der Probenart, Standard ^{14}C-Toluol 1 ml Quencher je 15 ml Szintillator PPO/POPOP/Toluol[6]. A.E.S.-Ratio ist eine Eichmessung für die Fluoreszenzausbeute unter Verwendung externer Standard-γ-Quellen.

Der Faktor q_{ch} beeinträchtigt vor allem die praktische Anwendung der Methode bei Zerfallsmessungen, wie sie speziell in der Biologie und Medizin, aber gelegentlich auch in der Physik, wie bei der Beurteilung des Zerfalls β-instabiler Isotope geringer Zerfallsenergie (^{187}Re), Eingang gefunden hat. Als Folge der Impulshöhenerniedrigung durch Quencher treten Zählratenverluste auf, weil ein Teil der Impulse die Ansprechempfindlichkeit der Zählapparatur unterschreitet und nicht registriert wird.

Eine Reihe von Autoren, z.B.[7,8,9,10] waren daher bemüht, Korrektur- und Eichkurven aufzufinden, die es gestatten, den Zählratenverlust bei unterschiedlichen Probenzusammensetzungen zu eliminieren, ein Verfahren, das besonders für die häufig verwendeten energiearmen Isotope ^{3}H und ^{14}C wich-

tig ist. Meist werden hierzu definierte Intervalle der integralen β-Energiespektren untereinander verglichen. Bei solchen vergleichenden Verfahren stört die bekannte Erscheinung nicht, daß sich LS-β-Energiespektren, von denen mittels magnetischer Spektrometer gewonnenen Spektren, deren Form von einer konsistenten Theorie erklärt wird, auffällig unterscheiden (siehe Abb. 1.2).

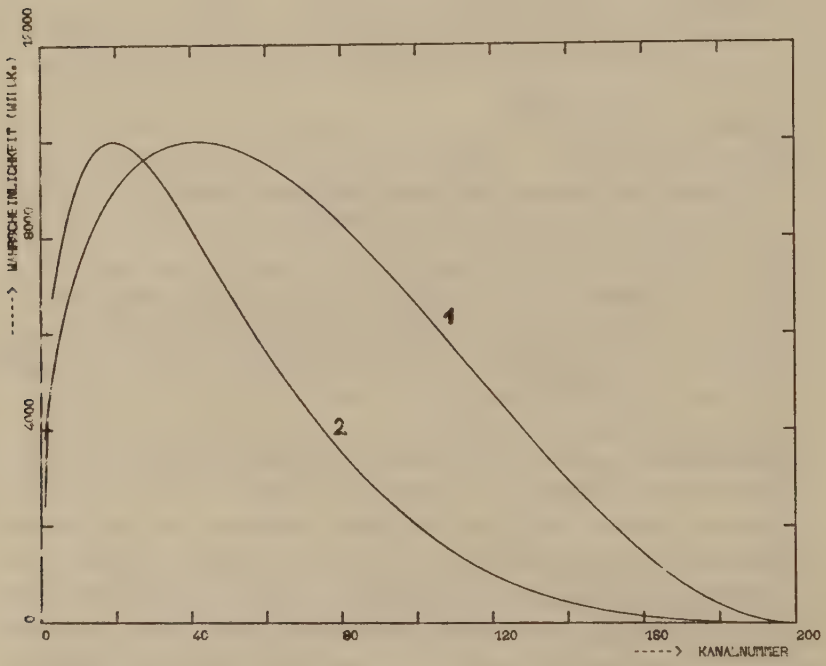


Abb. 1.2: 1 Der Theorie entsprechendes und mit Magnetspektren konsistentes,
2 mit LS-Apparatur aufgenommenes ^{14}C-Spektrum

Der Schwerpunkt der vorliegenden experimentellen Untersuchungen sollte auf dem Effekt des chemischen Quenching liegen. Dazu werden Modellvorstellungen entwickelt, an denen gezeigt wird, daß die durch Quenching hervorgerufene Impulseinkürzung als Maß für die Quenchstärke des verur-

sachten Quenchers dienen kann. Folge dieser Einkürzung ist die Verschiebung gequenchter Energiespektren zu niedrigeren Kanallagen im Spektrometer gegenüber ungequenchten Spektren, im Folgenden Spektreneinkürzung genannt. Da LS-Spektren, wie schon erwähnt, mit Spektren anderer Spektrometer nicht kongruent sind, mußte den ihre Form verändernden Faktoren besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden, um ihre möglicherweise vorhandenen Auswirkungen auf das chemische Quenching zu erkennen.

Auch ungequenchte LS-Spektren zeigen eine erhebliche Veränderung der Wahrscheinlichkeitsverteilung im höherenergetischen Teil des Spektrums. In Anbetracht dessen, daß gewisse Vorteile der LS-Methode (s.o.) ihre Verwendung in der ß-Spektroskopie wünschenswert erscheinen lassen, ist es bemerkenswert, daß nur wenige Autoren auf diese Veränderung eingehen. Es mag sein, daß dieser Umstand darauf zurückzuführen ist, daß das Problem in gewisser Weise interdisziplinär ist: Die Anwender in der Chemie, Biologie und Medizin benutzen die Methode vorwiegend zur Zerfallsmessung, während sie als Spektroskopiemethode von den Physikern wenig beachtet wurde.

Immerhin sind 3 Arbeiten[4,11,12] bekannt, in denen die Ursachen der Verschiebung diskutiert werden oder ihre Beschreibung mittels Rechenmodellen versucht wird. Da zur Vereinfachung der Rechnung dieses Problem jedoch auf eine Ebene reduziert wird, statt es räumlich zu behandeln, sind die Ergebnisse wenig befriedigend.

Neben dem Quenching kommen als mögliche zusätzliche Ursachen für die Veränderung der Wahrscheinlichkeitsverteilung der LS-ß-Energiespektren in Betracht:

1. Die Geometrie der Meßanordnung. Ein Problem das aus der Zerfallsmeßtechnik bekannt ist und i.a. durch Einführung eines korrigierenden Raumfaktors behoben

wird. Bei Messungen mit Flüssigszintillatoren ist der Einfluß der Meßgeometrie jedoch viel tiefgreifender als bei der Verwendung anderer Szintillatoren und muß daher ausführlich diskutiert werden.

2. Das beschränkte Energieauflösungsvermögen der Meßapparatur, das die bekannte, der Normal- (Gauß-)Verteilung entsprechende, Linienverbreiterung zur Folge hat.

Diese beiden Effekte beeinflussen also das Meßverfahren mit dem man Quenching messen will. Es schien daher notwendig sie zu separieren und möglichst quantitativ zu erfassen, bevor die eigentlichen Quenchinguntersuchungen in Angriff genommen werden konnten.

2. Theoretische Grundlagen

Wie schon erwähnt, liegt der Schwerpunkt der vorliegenden experimentellen Untersuchungen auf dem Gebiet des chemischen Quenching und seinen Auswirkungen auf die Messung von Energiespektren β-instabiler Isotope. Für die Untersuchungen erschien der β^--Strahler ^{14}C besonders gut geeignet (siehe 3.2). Die Darstellung der z.Zt. gültigen Theorien beschränkt sich daher im Wesentlichen auf den β^--Zerfall und das chemische Quenching.

2.1 Zur Theorie der β-Spektren

Die radioaktive Strahlung vieler Nuklide enthält Teilchen die in Magnetfeldern ablenkbar sind und als Elektronen identifiziert werden können (β^--Zerfall). Das Impuls- und Energiespektrum dieser Elektronen ist kontinuierlich und weist eine obere Grenzenergie E_o auf. Die Umwandlung eines Ausgangsnuklids mit der Masse M_A in ein Tochternuklid der Masse M_B ist energetisch möglich wenn

$$Q = (M_A - M_B)c^2 \geq 0 \qquad \text{Gl. 2.1}$$

Erfolgt der Zerfall direkt in den Grundzustand des Tochterkerns und vernachlässigt man die (kleine) Rückstoßenergie des Ausgangskerns entsteht ein Tochterkern mit um -1 geänderter Neutronenzahl und um +1 geänderter Protonenzahl, ein Elektron und ein masseloses Antineutrino. Dieser Dreiteilchenzerfall gehört zu den Prozessen der schwachen Wechselwirkung, für die die Umwandlung der Nukleonen ineinander und die Emission von Leptonen charakteristisch ist.

Einige für diese Arbeit relevante, einfache theoretische Vorstellungen des β^--Zerfalls sollen im Folgenden zitiert werden[13,14,15,16]: Das kontinuierliche Energiespektrum beim

β^--Zerfall wird durch die statistische Aufteilung der Zerfallsenergie auf die entstehenden Teilchen erklärt. Bei statistischer Unabhängigkeit, unter Wahrung des Energiesatzes, ist die Energieverteilung anhand der Statistik im Phasenraum berechenbar.

Für die Wahrscheinlichkeit dw Elektronen im Energiebereich E_e+dE_e zu finden erhält man:

$$dw \sim \sqrt{E_o^2-1}\,(E_o-E_e)^2 E_e dE_e \qquad \text{Gl. 2.2}$$

wobei E_o die β-Maximalenergie ist.

Man muß dw noch einer Coulomb-Korrektur unterziehen, da sich das β^--Teilchen nach seiner Emission im elektrostatischen Feld des Tochterkerns (Ordnungszahl Z) befindet. Eine genaue Berechnung des Korrekturfaktors F infolge dieser Wechselwirkung ist mit Hilfe der Coulomb-Funktionen der Elektronen möglich. Näherungsweise ergibt sich für F in Abhängigkeit der Geschwindigkeit v des Teilchens und der Kernladung Z des Tochterkerns die Fermi-Funktion:

$$F(Z,v) = \frac{-2\pi\, Ze^2/\hbar v}{1-e^{-2\pi Ze^2/\hbar v}} \qquad \text{Gl. 2.3}$$

Damit ist die Form des Elektronenspektrums bestimmt durch

$$dw \sim \sqrt{E_o^2-1}\,(E_o-E_e)^2 F(Z,v) E_e dE_e \qquad \text{Gl. 2.4}$$

Die Größe

$$\sqrt{\frac{dw/dE_e}{F(Z,v)E_e\sqrt{E_o^2-1}}} = \text{konst}\,(E_o-E_e) \qquad \text{Gl. 2.5}$$

aufgetragen gegen die Energie stellt damit eine lineare Funktion dar. Diese Auftragungsweise des Spektrums nennt

man den Kurie-Plot.

Die durch Gl. 2.5 bestimmte Linie trifft unter einem endlichen Winkel auf die Energiekoordinate und bezeichnet mit diesem Punkt die Maximalenergie E_o. Für viele β-Strahler hat man einen geraden Kurie-Plot gefunden. Da er bei einfachsten theoretischen Vorstellungen entsteht, nennt man solche Zerfälle "erlaubt".

Bei diesen Vorstellungen blieben u.a. die Spins der emittierten Teilchen unberücksichtigt. Die Eigendrehimpulse beider Leptonen sind halbzahlig. Stehen Elektronen- und Neutrinospin zueinander entgegengesetzt, so daß ihr Gesamtdrehimpuls O ist, dann ist auch der Drehimpulsunterschied zwischen Anfangs- und Endzustand der Nukleonenkonfiguration $\Delta I = 0$ (Fermi-Übergang), während für $\Delta I = \pm 1$ Elektronen- und Neutrinospin parallel sind (Gamow-Teller-Übergang).

Beide Übergänge zählen zu den "erlaubten", es erfolgt keine Paritätsänderung. Hierzu zählt auch der β^--Zerfall des ^{14}C-Kerns, ein Gamow-Teller-Übergang.

2.2 Zur Theorie des Quencheffektes

Die Szintillationszähler gehören zu den ältesten Detektoren der Radioaktivität (1903). Außer den zuerst verwendeten anorganischen Kristallen, wie ZnS u.a., wurden später auch szintillierende organische Substanzen gefunden, z.B. Naphthalin, Terphenyl. Erste Hinweise auf die Anwendung von organischen Lösungen (Flüssigszintillatoren) zum Nachweis von Korpuskular- und Quantenstrahlung erfolgten 1950[1)].

Das Prinzip des Szintillationszählers besteht darin, daß die nachzuweisende Strahlung in der Schicht eines geeigneten Stoffes Lichtblitze auslöst: die Lumineszenz. Die In-

tensität des emittierten Lumineszenzlichtes wird mit Photokathoden und nachgeschalteten Photomultipliern gemessen. Lumineszenz wird durch angeregte Zustände im Atom oder Molekül, mit anschließendem Übergang in den Grundzustand, hervorgerufen. Je nach Lebensdauer des angeregten Zustandes unterscheidet man die Fluoreszenz (10^{-9}-10^{-8} s) und die Phosphoreszenz (>10^{-5} s). Für technisch verwendbare Szintillatoren ist vor allem die Fluoreszenz von Bedeutung.

Mit der Lichtemission beim Übergang aus dem angeregten in den Grundzustand konkurriert eine Reihe von Prozessen, die man unter dem Begriff Quenching zusammenfaßt. Diese Prozesse verringern die Quantenausbeute der Fluoreszenzemission und beeinträchtigen so die Effizienz des Szintillators.

2.2.1 Flüssigszintillatoren

Reine organische Lösungsmittel lumineszieren entweder gar nicht oder ergeben nur eine sehr geringe Lichtausbeute. Setzt man dem Lösungsmittel organische Verbindungen (die eigentlichen Szintillatoren) in relativ geringer Konzentration von einigen Gramm pro Liter zu, so läßt sich die Lichtausbeute erheblich steigern. Auf der Suche nach möglichst effektiven Flüssigszintillatoren ist eine Vielzahl verschiedener Kombinationen von Lösungsmitteln und gelösten Stoffen erprobt worden[17,18,19,20,21,22,23].

Das emittierte Lumineszenzlicht überstreicht einen weiten Spektralbereich mit hohem Intensitätsanteil im UV. Hingegen weisen die zum Nachweis des Lumineszenzlichtes benutzten Photokathoden die höchste Empfindlichkeit im Bereich des sichtbaren Lichtes auf. Durch Zusatz eines geeigneten zweiten Szintillators als Frequenzwandler (Shifter) in geringen Mengen (<1 g/l) läßt sich das Emissionsspektrum an die spektrale Empfindlichkeit der Photokathode anpassen. Tab. 2.1 zeigt eine Zusammenstellung häufig verwendeter Substanzen.

Tab. 2.1

Lösungsmittel	Szintillator	Shifter
Xylol	p-Terphenyl	2-(1-naphtyl)-5-phenyloxazol (α-NPO)
Toluol	2,5-Diphenyloxazol (PPO)	
Dioxan/Naphtalin	2-Phenyl-5-(4-diphenyl)-1,3,4-oxadiazol (PBD)	1,4- bis 2-(5-phenyloxazolyl)-benzol (POPOP)
	2,5-di(4-biphenyl)-oxazol (BBO)	

Die meisten Szintillatoren und Shifter gehören zur Gruppe der Oxazole und Oxadiazole.

Im Vergleich zu Kristallszintillatoren sind die Lumineszenzabklingzeiten der Flüssigszintillatoren wesentlich kleiner und betragen nur wenige nsec[24,25,26].

2.2.2 Der Szintillationsprozeß in organischen Systemen

Ionisierende Strahlung kann mit organischen Verbindungen auf vielfältige Art reagieren, wie das Reaktionsschema in Abb. 2.1 zeigt.

Wie w.u. ausführlich dargelegt wird, ist für den Lumineszenzvorgang vor allem die Anregung der π-Bindungen der Moleküle und deren Übergang in Singulett(S)- und Triplett(T)-Zustände bedeutsam, während alle anderen Reaktionen nicht zur Lumineszenz führen.

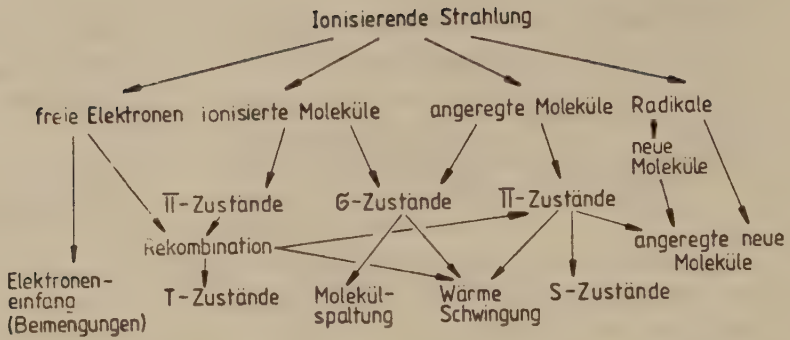


Abb. 2.1: Reaktionen schneller geladener Teilchen mit Molekülen organischer Verbindungen[27].

Lumineszenzfähige organische Moleküle zeichnen sich dadurch aus, daß sie ein mehr oder weniger ausgedehntes konjugiertes Doppelbindungssystem besitzen, an dem sowohl σ- als auch π-Bindungen beteiligt sind.

Die Elektronen der leichten Atome C,H,O,N, aus denen die organischen Moleküle meist zusammengesetzt sind, befinden sich in s-Orbitalen oder p-Orbitalen mit der Bahndrehimpulsquantenzahl 0 bzw. 1. Kovalente chemische Bindungen sind Stellen hoher Elektronendichte zwischen zwei Atomen; sie sind die physikalische Repräsentation der "molekularen" Orbitale, die aus linearen Kombinationen der "atomaren" Orbitale errechenbar sind. Man unterscheidet drei Typen von molekularen Orbitalen: σ-Orbitale entstehen durch Überlappung atomarer s-Orbitale, π-Orbitale als Überlappung atomarer p-Orbitale und n-Orbitale, die durch nichtbindende (n)-Elektronen an Atomen wie O und N (Heteroatome) besetzt sind. In einem Termschema der molekularen Orbitale haben die n-Orbitale das gleiche Energieniveau wie die nicht bindenden Elektronen, während die σ- und π-Orbitale z.Tl. auf niedrigeren Energieniveaus liegen, sie werden bindend genannt, z.Tl. als antibindende Orbitale mit der Bezeichnung σ*-,

bzw. π^*-Orbitale auf höheren Niveaus liegen als die ihnen zugrundeliegenden atomaren Orbitale. Eine ausführliche Diskussion der Elektronenspektren von organischen Molekülen mit konjugierten Doppelbindungen findet man bei Platt[60]; die Anwendung der Hückel'schen Theorie[65] der Molekülorbitale, als Linearkombination von Atomorbitalen, wird in mehreren Veröffentlichungen diskutiert, z.B. bei Birks[46].

Anregung durch Lichteinstrahlung oder ionisierende Strahlung hebt ein Elektron von einem nichtbindenden oder bindenden Orbital in ein antibindendes. Die entsprechenden Übergänge bezeichnet man mit den Symbolen $\sigma \rightarrow \sigma^*$ oder $\pi \rightarrow \pi^*$, je nachdem aus welchem Orbital das Elektron stammt, bzw. in welches antibindende Orbital es gelangt. Für die Anregungsenergie, die den verschiedenen Übergängen entspricht, besteht im allgemeinen die Reihenfolge[28]:

$$\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$$

Der Grad der Orbitalüberlappung ist bei der π-Bindung wesentlich geringer als bei der σ-Bindung. Dies äußert sich in der Bindungsenergie: Sie beträgt für σ-Bindungen 6-7 eV, für π-Bindungen nur $\sim$4 eV[52].

Dementsprechend liegen die Anregungsniveaus der σ-Elektronen deutlich höher als die der π-Elektronen. Die Anregung von σ-Elektronen führt meist zum Aufbruch der Doppelbindung und zur Bildung zweier neuer Moleküle, die für den Lumineszenzprozeß nicht mehr zur Verfügung stehen.

Für die Lumineszenzvorgänge in organischen Molekülen sind daher vor allem die Anregungszustände des π-Elektronensystems von Interesse, so daß sich die weitere Beschreibung auf diese beschränken kann.

Wegen der geraden Anzahl von π-Elektronen, die kovalente Bindung beruht auf der Bildung von Elektronenpaaren, ist

der Grundzustand eines solchen Systems der Singulettzustand S_o mit antiparalleler Spinausrichtung des bindenden Elektronenpaares.

Die angeregten Zustände können entweder Singulettzustände S_n sein, das angeregte Elektron befindet sich dann auf einem Orbital höherer Energie und die Spinausrichtung mit dem Partner-Elektron bleibt antiparallel, oder es entstehen Triplettzustände T_n, wobei die Partner-Elektronen ihre Spins parallel ausrichten. Nach der Hund'schen Regel, vgl.[24] liegt jeder Triplettzustand tiefer als der korrespondierende Singulettzustand. Abb. 2.2 zeigt ein typisches Termschema (Jablonski-Diagramm) der π-Elektronen-Zustände von aromatischen Kohlenwasserstoffen[27,28].

Formal sind Übergänge zwischen Zuständen verschiedener Multiplizität nach den Auswahlregeln der Quantenmechanik verboten (Interkombinationsverbot).

Die durch die ionisierende Strahlung direkt oder durch Rekombination ionisierter Moleküle mit freien Elektronen angeregten Moleküle haben daher Elektronen, die sich primär auf hohen Singulett-Termniveaus $S_{n,o}$ und den oberhalb der Elektronenniveaus liegenden Schwingungsniveaus $S_{n,n}$ befinden. Die über den Schwingungsniveaus liegenden Rotationsniveaus sind in der Abb. 2.2 angedeutet, aber nicht bezeichnet. In vielatomigen Molekülen bei Raumtemperatur haben die Rotationsniveaus sehr kleine Abstände von $\sim 10^{-4}$ eV, so daß sie praktisch zu einer "Verschmierung" der Schwingungsniveaus zu Schwingungsbanden führen.

Wie das Jablonski-Diagramm zeigt, können die Elektronen von den hohen Singulettniveaus auf unterschiedlichen Wegen in den Grundzustand $S_{o,o}$ zurückgelangen. Dabei spielen neben lichtemittierenden auch strahlungslose Übergänge wie innere Umwandlung und intersystem crossing eine wichtige Rolle.

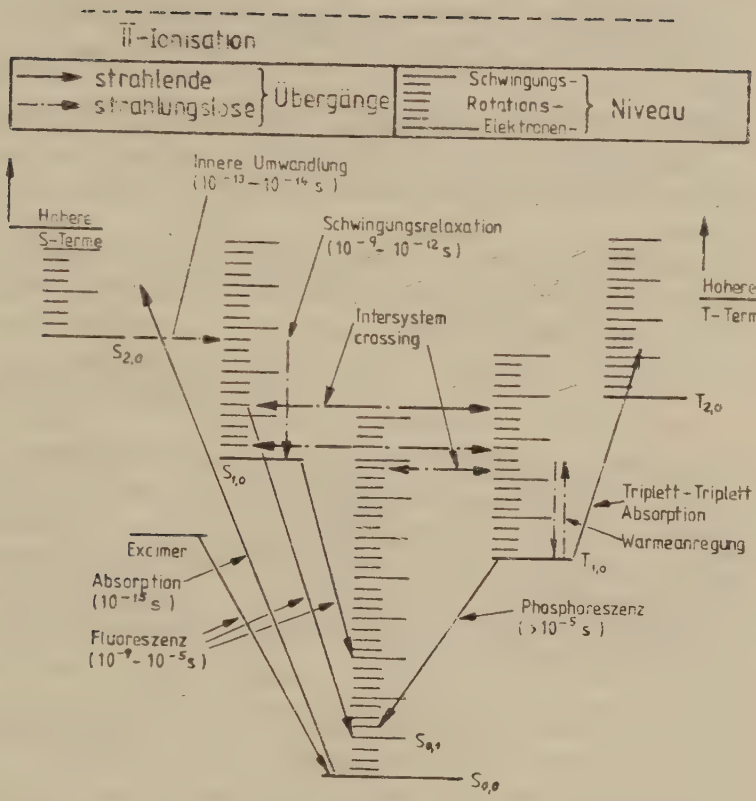


Abb. 2.2: Termschema der π-Elektronenzustände von aromatischen Kohlenwasserstoffen (Jablonski-Diagramm). $S_{n,o}$ und $T_{n,o}$ sind die Elektronenniveaus des Singulett- bzw. Triplettzustandes. $S_{n,n}$ und $T_{n,n}$ sind die korrespondierenden Schwingungsniveaus. Die angedeuteten Rotationsniveaus sind nicht bezeichnet. Zur Vereinfachung sind für die Schwingungs- und Rotationsniveaus jeweils gleiche Abstände eingezeichnet.

Für den Prozeß der inneren Umwandlung[29], auch internes Quenching genannt, ist charakteristisch, daß die Lebensdauer des S_1-Zustandes ($\sim 10^{-9}$ s) relativ groß ist gegenüber der Periode der Molekülschwingungen ($\sim 10^{-12}$ s), so daß von den höher an-

geregten Singulettzuständen $S_{n,n}$ ein irreversibler strahlungsloser Übergang, die innere Umwandlung mit anschließender Schwingungsrelaxation, nach $S_{1,o}$ stattfindet, wobei die überschüssige Energie auf die verschiedenen Normalschwingungen verteilt wird. Die innere Umwandlung verhindert die Übergänge $S_{2,c} \rightarrow S_{1,o} + h\nu$, $S_{3,o} \rightarrow S_{2,o} + h\nu$ usw. und die mit ihnen verbundene Lichtemission.

Das Spektrum des anschließend emittierten Fluoreszenzlichtes enthält daher nur Wellenlängen die den Übergängen $S_{1,o} \rightarrow S_{o,n} + h\nu$ entsprechen.

In Konkurrenz zur Fluoreszenz steht ein weiterer strahlungsloser Übergang, intersystem crossing vgl.[60], bei dem sich der angeregte Singulettzustand $S_{1,n}$ in den untersten Elektronenzustand $T_{1,n}$ des Triplettzustandes isoenergetisch umwandelt. Formal ist der Übergang $T_{1,o} \rightarrow S_{o,o} + h\nu$ optisch verboten, so daß die Molekel in diesem metastabilen Zustand relativ lange lebt. Mit erheblicher Verzögerung geht sie schließlich unter Abstrahlung des Phosphoreszenzspektrums in den Grundzustand über.

Durch Aufnahme von Wärmeenergie kann auch ein $T_{1,n}$-Niveau erreicht werden, das höher liegt als das tiefste $S_{1,o}$-Niveau, wonach der intersystem-crossing-Übergang $T_{1,n} \rightarrow S_{1,n}$ erfolgt, Anlaß zur Emission der verzögerten Fluoreszenz.

Mit diesen Modellvorstellungen kann der Fluoreszenzvorgang durch Reaktionsgleichungen und Übergangswahrscheinlichkeiten beschrieben werden[31,32].

2.2.3 Transfer der Anregungsenergie und Energiemigration

In organischen Flüssigszintillator-Systemen wird die Energie der eindringenden Teilchen primär zum größten Teil an die Lösungsmittelmoleküle X unter Bildung von angeregten

Lösungsmittelmolekülen X* abgegeben, da die Konzentration der gelösten Szintillatormoleküle Y und der evtl. vorhandenen Shiftermoleküle Y' sehr gering ist.

Die Lösungsmittel können selbst fluoreszenzfähig sein, wie Benzol, Toluol u.a., aber auch nicht fluoreszierende Lösungsmittel, wie Dioxan, werden für Flüssigszintillatoren verwendet. Die Fluoreszenzspektren der fluoreszenzfähigen Lösungsmittel liegen zum überwiegenden Teil im UV-Bereich; hier sind aber die üblichen Photokathoden wenig empfindlich. In einem effektiven Flüssigszintillator geht daher in der Regel die Fluoreszenzemission von den Szintillator- oder Shiftermolekülen aus.

Deshalb spielt, unabhängig von der Fluoreszenzfähigkeit des Lösungsmittels, die Übertragung der Anregungsenergie vom angeregten Lösungsmittelmolekül X* (Donor) zu X, Y oder Y' (Akzeptoren), bzw. bei Anwesenheit von Quenchermolekülen Q zu diesen, eine wichtige Rolle. Zur Kennzeichnung des Energietransportes zwischen Molekülen der gleichen Art wird der Begriff Energiemigration gebraucht, während man unter Energietransfer die Übertragung zwischen verschiedenartigen Molekülen versteht.

Der Energiemigration innerhalb des Lösungsmittels kommt in der Theorie der Flüssigszintillatoren eine besondere Bedeutung zu: Einerseits hat das Lösungsmittel in allen Flüssigszintillatoren die **weitaus** höchste Konzentration, andererseits wird das Emissionsspektrum des Lösungsmittels selbst im Fluoreszenzlicht des Flüssigszintillators nicht beobachtet, sondern nur dasjenige der Szintillatorsubstanz oder des Shifters. Die vom Lösungsmittel primär aufgenommene Energie muß daher innerhalb des Lösungsmittels migrieren bis sie schließlich an Szintillatormoleküle transferiert wird. Der vorherrschende Prozeß für die Energiemigration im Lösungsmittel ist nach Birks[43,44,45] die Excimerenbildung. Als "Excimere"[36] bezeichnet man diejenigen Dimere,

welche nur in angeregtem Zustand existieren, zum Unterschied vom Normaltypus der Dimere, die auch im Grundzustand beständig sind. Excimere können als molekulare Einheit angesehen werden, die angeregte Singulett- und Triplett-Zustände haben, wie normale organische Moleküle.

Die intermediär gebildeten Assoziate können verschiedener Natur sein:

Dimere[36)]
Excimere und Heteroexcimere[34,37,38)]
Ladungs-Transfer-Komplexe[66,67)]
Exciplexe[46,47,48)] u.a.

Vom Verhalten der Assoziate hängt es ab, ob die übertragene Energie anschließend als Fluoreszenzlicht emittiert wird, oder ob sie für den Fluoreszenzvorgang verlorengeht.

Energietransfer oder Migration zwischen Donor- und Akzeptormolekül kann auf zwei Arten erfolgen:

a) Durch Absorption aus dem Strahlungsfeld des emittierenden Moleküls.

b) Durch strahlungslose Übertragung infolge Wechselwirkung zwischen Donor- und Akzeptormolekül. Hier treten zwei Formen auf:
   i) Elektronenwechselwirkung über kurze Reichweiten von 6-15 Å.
   ii) Dipol-Dipol (Coulomb-)Wechselwirkung mit Reichweiten von 16-60 Å.

Die Strahlungsabsorption spielt nur bei sehr geringen Konzentrationen von Donor und Akzeptor eine Rolle. Die Übertragungsreichweiten sind entsprechend groß (mm bis cm).

Bei höheren Konzentrationen überwiegt die strahlungslose Übertragung[62)]. Die beiden Übertragungsprozesse i und ii konkur-

rieren miteinander, daher ergaben sich, und ergeben sich noch immer, eine Menge Widersprüche bei der Interpretation des Energietransfers.

Bei geringen Reichweiten (6-12 Å) vollzieht sich der Energietransport nach direkten Stoßreaktionen durch Elektronenaustausch unter Spinerhaltung[63]. Entsprechend ist Singulett-Singulett-Austausch

$$^1X^* + {}^1Y \rightarrow {}^1(XY)^* \rightarrow {}^1X + {}^1Y^* \qquad \text{Gl. 2.6}$$

oder Triplett-Triplett-Austausch

$$^3X^* + {}^1Y \rightarrow {}^3(XY)^* \rightarrow {}^1X + {}^3Y^* \qquad \text{Gl. 2.7}$$

möglich.

Die Energieaufnahme aus dem Nahfeld ($r \sim 16\text{-}60$ Å) des emittierenden Moleküls erfolgt über eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Übergangsmomente beider Partner, dem Försterprozeß[33,34,35]. Die von Förster entwickelte Beziehung hat die Form:

$$k_{YX} \approx 1/\tau_X \, (R_o/r)^6 \qquad \text{Gl. 2.8}$$

dabei ist k_{YX} die Wahrscheinlichkeit für den Energietransfer,
τ_X die Lebensdauer des Donors in Abwesenheit des Akzeptors,
und R_o der kritische Radius.

Der kritische Radius R_o läßt sich berechnen. Er ist so definiert, daß bei diesem Abstand zwischen Donor- und Akzeptormolekül die Wahrscheinlichkeiten für den Energietransfer von X* zu Y, bzw. für die Rückkehr des angeregten X* in den Grundzustand (durch Fluoreszenz oder internes Quenching) gleich sind. Die nach obiger Beziehung errechneten R_o-Werte liegen im Bereich von 16-60 Å, so daß ein Energietrans-

fer durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung bei Molekülentfernungen auftritt, bei denen direkte Stoßreaktionen noch nicht möglich sind.

Elektronenaustausch und Dipol-Dipol-Wechselwirkung sind diffusionskontrollierte Prozesse, vgl.[40], d.h. sie hängen grundsätzlich von den Diffusionskoeffizienten der beteiligten Moleküle ab.

Die Übergangsrate k_{diff} für die Energieübertragung durch Diffusionsprozeß ist nach Einstein-Smoluchowski vgl.[41]:

$$k_{diff} = 4\pi\ (D_x+D_y)\ R\ p[cm^3\ s^{-1}] \qquad \text{Gl. 2.9}$$

mit D_x, D_y den Diffusionskonstanten von X und Y,
R dem Abstand der Reaktionspartner,
p der Reaktionswahrscheinlichkeit je Stoß.

Wie Alwattar u.a.[42] neuerdings zeigten, kann k_{diff} jedoch wesentlich größere Werte erreichen als die Gleichung angibt, wenn die gelösten Moleküle kleiner sind als die Lösungsmittelmoleküle.

2.2.4 Quenching

Unter dem Sammelbegriff Quenching faßt man eine Reihe von Reaktionsprozessen zusammen, denen gemeinsam ist, daß sie die Fluoreszenzquantenausbeute eines angeregten Szintillatorsystems herabsetzen, dies aber auf unterschiedliche Art bewirken.

Wie in 2.2.2 beschrieben, erfolgt die Fluoreszenzemission beim Übergang eines Elektrons im angeregten Molekül vom $S_{1,o}$-Niveau auf die Schwingungsniveaus des Grundzustandes:

$$S_{1,o} \rightarrow S_{o,n}+h\nu \qquad \text{Gl. 2.10}$$

Das emittierte Fluoreszenzlicht kann auf dem Wege vom Szintillationsort zum Detektor durch optische Absorption gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz geschwächt werden; eine Erscheinung, die man optisches oder Farb-Quenching nennt und auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

In Konkurrenz zum Emissionsprozeß stehen einige Prozesse, die den Übergang in den Grundzustand verhindern und die man zusammenfassend "chemisches Quenching" nennt:

a) Das innere Quenching, verursacht durch intersystem crossing, wobei die Besetzungsdichte der S-Niveaus zugunsten der T-Niveaus herabgesetzt wird. Zu dieser Quenchingkategorie gehören insbesondere:

   i) Das O_2-Quenching. Es wird verursacht durch sogenanntes katalysiertes intersystem crossing. Die letzte theoretische Erklärung ist hier noch offen, obwohl viele Untersuchungen vorliegen, z.B.[46,47,48].

   ii) Der Schweratom-Effekt. Die meisten aromatischen Moleküle mit einem Halogen-Substituenten haben niedrige Fluoreszenzquantenausbeute, da die Störung durch das Halogenatom die Übergangsrate für intersystem crossing erhöht, vgl.[52].

b) Das Konzentrations- oder Selbstquenching steht in ursächlichem Zusammenhang mit der Excimerbildung[49,50].

c) Quenching als Folge des Energietransfers, wenn das Donormolekül seine Anregungsenergie an ein nicht oder mit schlechter Fluoreszenzquantenausbeute fluoreszierendes Akzeptormolekül abgibt.

Manche Substanzen verursachen sowohl optisches als auch chemisches Quenching.

Die Quenchmechanismen a) bis c) verlaufen in Flüssigszintillator-Systemen unter Diffusionskontrolle und gehorchen dem Stern-Volmer-Gesetz[51].

$$\frac{\phi_o}{\phi} = 1 + K_q[Q] \qquad \text{Gl. 2.11}$$

es ist ϕ_o die Fluoreszenzquantenausbeute in Abwesenheit des Quenchers,
ϕ die Fluoreszenzquantenausbeute in Anwesenheit des Quenchers,
K_q die Stern-Volmer-Quenching Konstante (in l/mol),
$[Q]$ die Quencherkonzentration (in mol/l).

Gl. 2.11 geht davon aus, daß das Quantenausbeuteverhältnis linear von der Quencherkonzentration abhängt. Die Stern-Volmer-Quenching Konstante K_q mit der Dimension l/mol charakterisiert das Quenchverhalten einer Substanz durch das im System vorhandene Quenchervolumen, das auf die relative Molmasse des Quenchers bezogen wird; z.B. wird die ungequenchte Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_o des Systems durch einen Quencher mit K_q = n l/mol und der Konzentration [Q] = 1 mol/l auf den Bruchteil 1/(1+n) herabgesetzt.

Unter dieser Voraussetzung kann für das Quenching folgendes kinetische Schema, mit den in der Literatur[52] verwendeten Bezeichnungen (M für das Molekül im Grundzustand, M* für das angeregte Molekül), geschrieben werden:

	Prozeß	Übergangsrate
Fluoreszenz	$M^* \rightarrow M+h\nu$	k_{FM}
Innere Umwandlung	$M^* \rightarrow M$	k_{GM}
Intersystem crossing	$M^* \rightarrow M$	k_{MT}
Quenching	$M^*+Q \rightarrow M+Q$	$k_{QM}[Q]$

(Übergangsraten haben allgemein die Dimension s^{-1}, die Quenchingübergangsrate k_{QM} hat die Dimension $s^{-1}[Q]^{-1}$)

Nur der erste Prozeß führt zur Strahlungsemission, während die anderen Prozesse strahlungslos verlaufen.

Für die Quantenausbeute in Anwesenheit des Quenchers gilt danach:

$$\phi = \frac{k_{FM}}{k_{FM}+k_{GM}+k_{TM}+k_{QM}[Q]} \qquad \text{Gl. 2.12}$$

und in Abwesenheit des Quenchers, [Q] = 0:

$$\phi_o = \frac{k_{FM}}{k_{FM}+k_{GM}+k_{TM}} \qquad \text{Gl. 2.13}$$

Mit

$$\frac{1}{k_{FM}+k_{GM}+k_{TM}} = \tau_M \qquad \text{Gl. 2.14}$$

erhält man

$$\frac{\phi_o}{\phi} = 1 + \tau_M k_{QM}[Q] \qquad \text{Gl. 2.15}$$

τ_M ist die Fluoreszenzlebensdauer in Abwesenheit von Q. Die Stern-Volmer-Quenchingkonstante K_q ist danach gleich $\tau_M k_{QM}$ und wenn der Prozeß diffusionskontrolliert ist, dann ist die Quenching-Übergangsrate k_{QM} gleich der Diffusions-Übergangsrate k_{diff} und Gl. 2.15 erhält die Form:

$$\frac{\phi_o}{\phi} = 1 + \tau_M k_{diff}[Q] \qquad \text{Gl. 2.16}$$

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen werden mit den Aussagen der Stern-Volmer-Beziehung verglichen. Es wird sich dort zeigen, daß zur Beschreibung des Quenching die Stern-Volmer-Gleichung nicht immer ausreicht.

2. Experimentelle Technik

Das Prinzip der LS-Spektroskopie basiert darauf, daß die Zerfallsenergie des Strahlers in hierzu proportionale Spannungsimpulse umgesetzt wird. Der Vorgang läuft in zwei Stufen ab:

Die Zerfallsenergie des im Flüssigszintillator gelösten Strahlers wird vom Szintillator in Fluoreszenzlicht umgesetzt.
Der Detektor erzeugt einen Spannungsimpuls, dessen Höhe zur aufgenommenen Lichtintensität proportional ist.

Unterwirft man diese Impulse einer Impulshöhenanalyse, erhält man das Energiespektrum des Strahlers in einer vorerst willkürlichen Energieskala. Durch entsprechende Kalibrierverfahren kann die Energieskala geeicht werden. Wie aus Gl. 1.1 hervorgeht, setzt Quenching die Impulshöhen herab und hat somit Auswirkungen auf die Eichung.

Die vorliegenden experimentellen Untersuchungen haben zum Ziel, diese Einflüsse auf das Energiespektrum und die Kalibrierung für verschiedene Quencher zu untersuchen, wobei das Hauptaugenmerk, wie schon erwähnt, auf chemisches Quenching gerichtet sein soll und β^--Strahler geringer Zerfallsenergie eingesetzt werden, weil sich an diesen die Quenchingerscheinungen besonders bemerkbar machen.

Aus dieser Zielsetzung heraus ergaben sich einige Fragen, die vor den eigentlichen Untersuchungen über die Verzerrungsfaktoren der Spektren und des Quenching zu beantworten waren:

1. Welche Meßapparatur ist geeignet?
2. Durch Vorversuche sollte geklärt werden:
   a) Welches Auflösungsvermögen hat die gewählte Apparatur?
   b) Welches Verfahren für die Energie-Kanal-Kalibrie-

rung ist anwendbar?

c) Wie unterscheidet man Farb- und chemisches Quenching bei einem Quencher?

3. Welche Aspekte sind bei der Herstellung der Meßproben zu beachten?

3.1 Mechanischer Aufbau

Für die Zerfallsmessung β-instabiler Isotope mit geringen Maximalenergien von weniger als 200 keV ist es wichtig, die Untergrund-Zählrate und das Wärmerauschen der Detektoren möglichst zu unterdrücken. Bell und Hayes[53] sowie J.B. Birks[5] beschreiben die heute übliche Apparatur mit 2 Photomultipliern in Koinzidenzschaltung, die es ermöglicht beide Störeffekte, ohne die sonst übliche Kühlung, weitgehend herabzusetzen. Nach diesem Prinzip arbeitende Kompaktapparaturen, die speziell für Zerfallsmessungen von Tritium und ^{14}C mittels Flüssigszintillatoren geeignet sind, werden von mehreren Firmen unter der Typ-Bezeichnung "Tri-Carb" im Handel angeboten. Eine diesen handelsüblichen Geräten entsprechende Apparatur, ergänzt durch einen Vielkanalanalysator und einen Tischrechner, wurde aus Einzelgeräten der Firmen Friesecke-Höpfner, Phillips und Wang nach folgendem Blockschaltbild zusammengestellt (Abb. 3.1).

Genaue Angaben zur Apparatur und ihrer Justierung können Ref.[55] entnommen werden. Hier seien nur einige Details erwähnt. Die Abstimmung der Koinzidenzzeiten der fast-slow-Koinzidenz und des Gates ist sehr sorgfältig vorzunehmen, da sonst mit Verzerrungen der Spektren zu rechnen ist, wie aus eigenen Untersuchungen und aus Ref.[54] hervorgeht. Abhängig von der Art der Fehlabstimmung können jeweils die niederen oder die hohen Spannungsimpulse für die Analyse verlorengehen und so zu Fehlinterpretationen

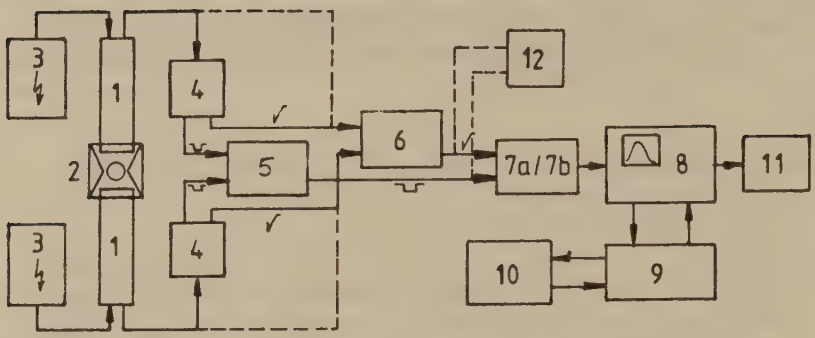


Abb. 3.1: Blockschaltbild der Meßapparatur

1	Photomultiplier (Phillips)
2	Probenwechsler (Phillips)
3	Hochspannungsversorgung (Fr.-Hö.)
4	Linearverstärker (Fr.-Hö.)
5	Fast-slow-Koinzidenzstufe (Fr.-Hö.)
6	Summierverstärker (Fr.-Hö.)
7a/b	Gate und Delay-Verstärker (Fr.-Hö.)
8	400-Kanal-Analysator (Fr.-Hö.)
9	Tischrechner (Wang 2200 B)
10	Drucker (Teletyp AS 35)
11	XY-Schreiber
12	Zweistrahloszillograph (J. Packard)
---	Wahlweise Schaltung für die in 5.1 beschriebenen Messungen

der Spektren führen. Abb. 3.2 zeigt den Impuls- und Koinzidenzzeitplan für die im Blockschaltbild, Abb. 3.1 dargestellte Apparatur.

Bei einer Betriebsspannung der Photomultiplier von ∿1800 V und einem Gesamtverstärkungsfaktor 300-1200 war die Wärmerauschgrenze ohne Kühlung <0,05 V und die Untergrundzählrate 20-80 cpm.

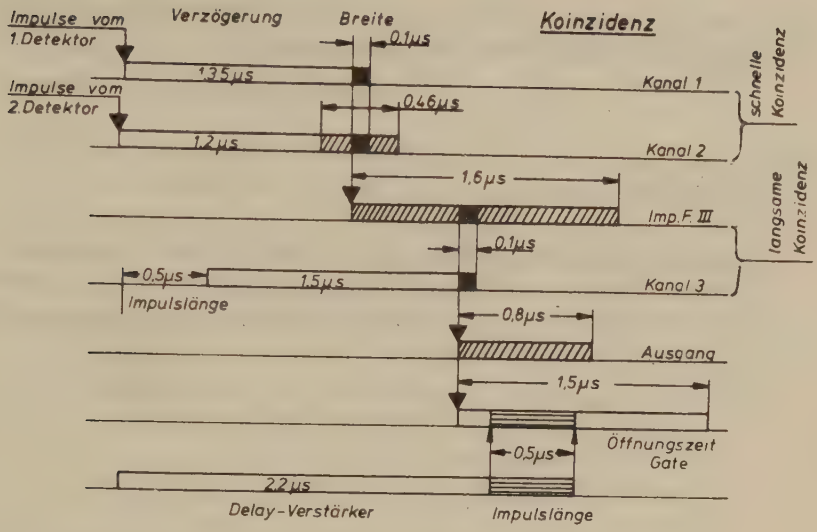


Abb. 3.2: Impuls- und Koinzidenzzeitplan

Verzögerungszeiten, Impulsbreiten und Koinzidenzen bei optimaler Abstimmung der im Blockschaltbild Abb. 3.1 gezeigten Meßanordnung.

Der Probenwechsler erfüllt zwei Aufgaben. Zum einen ermöglicht er einen Austausch der Meßproben unter Lichtabschluß ohne Abschaltung der Detektorspannung; mit hoher Spannung betriebene Photokathoden können durch Lichteinfall geschädigt werden und benötigen eine lange Warmlaufzeit bis zur Einstellung ihres stabilen Betriebszustandes. Zum anderen sind die Innenwände des Probenwechslers mit einer reflektierenden Schicht, meist TiO_2, ausgestattet, so daß Licht, das nicht direkt vom Szintillationsort zu den Photokathoden gelangt, zum Teil zu diesen reflektiert wird.

Der hier verwendete Probenwechsler von Phillips ist für zylindrische Küvetten von 50 mm Höhe, 25 mm Durchmesser und einem Fassungsvermögen von ∿20 ml geeignet. Zylindrische Küvetten verwendet man i.a. aus wirtschaftlichen Gründen, da sie nach einmaligem Gebrauch wegen Kontaminierung ver-

worfen werden müssen. Der für die Innenwände des Probenwechslers gemessene Reflexionsgrad betrug 0,8.

3.2 Vorversuche

Wie schon in der Einleitung zu diesem Kapitel erwähnt (s. 3.) mußte vor den eigentlichen Untersuchungen über die Formverzerrungsfaktoren der Spektren und das Verhalten chemischer Quencher behandelt werden:

1. Die Energieauflösung der Meßapparatur
2. Die Energie-Kanal-Kalibrierung
3. Methoden zur Auffindung von Farbquenchern

Die Notwendigkeit der Bestimmung der Energieauflösung und des Aufsuchens eines geeigneten Verfahrens zur Energie-Kanal-Kalibrierung ergibt sich eo ipso.

Manche Substanzen wirken sowohl als chemische wie auch als optische Quencher. Da, wie schon erwähnt, hier vor allem der Effekt des chemischen Quenching untersucht werden sollte, war es nötig, solche gemischten Quencher zu identifizieren um sie von den Messungen auszuschließen.

3.2.1 Energieauflösung der Meßapparatur

Die übliche Methode zur Ermittlung der Energieauflösung, bei der die prozentuale Breite der Verteilungskurve der Gesamtabsorptionslinie bei halber Maximalamplitude im γ-Spektrum von z.B. ^{137}Cs gemessen wird, läßt sich mit Flüssigszintillatoren geringer Menge und organischer Natur nicht verwirklichen, da sie keine Atome hoher Ordnungszahl enthalten. Die Wechselwirkung der γ-Quanten mit dem Szintiallator verläuft hier praktisch ausschließlich über den

Comptoneffekt, wobei das Comptonquant aus dem Szintillator entweicht. Eine Linie tritt nicht auf, statt dessen ergibt sich die Compton-Verteilung.

Auch Versuche mit pulsbetriebenen Fluoreszenzdioden ergeben keine Grundlage für ein Meßverfahren. Die Intensitätsverteilung solcher Dioden, wie sie Abb. 3.3 zeigt, enthält einerseits die großen Intensitätsstreuungen des emittierten Diodenlichtes, andererseits ist der Einfluß des Flüssigszintillators nicht erfaßt. Immerhin kann mit Fluoreszenzdioden gezeigt werden, daß die Linienbreite ziemlich streng linear von der Verstärkung (=Kanallage) abnängt, d.h. daß sich die Apparatur ordnungsgemäß verhält.

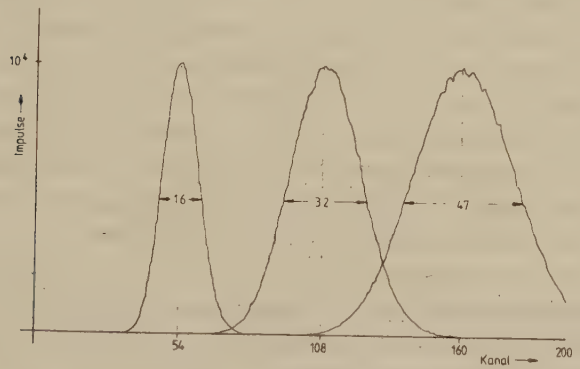


Abb. 3.3: Intensitätsverteilungen einer pulsbetriebenen Fluoreszenzdiode. Verstärkungsverhältnis 1:2:3.

Bestückt man die hier benutzten Photomultiplier mit einem 2"-NaJ/Tl-Kristall und verwendet ^{137}Cs als γ-Strahler, so erhält man nach dem w.o. angeführten Verfahren ein Auflösungsvermögen von 7%, ein Wert, der im üblichen Rahmen liegt. Für die Anordnung mit 2 Photomultipliern in Antikoinzidenzschaltung und dem Flüssigszintillator ToPo (siehe 3.3) läßt sich die Energieauflösung näherungsweise aus der Comptonverteilung eines γ-Strahlers, z.B. ^{137}Cs, abschätzen. Man muß bei dieser Messung die γ-Strahlung durch eine Blende so begren-

zen, daß nur der zentrale Teil des Flüssigszintillators von ihr erreicht wird. Dadurch gelingt es den später zu diskutierenden Raumeffekt (siehe 4.2) wenigstens zum Teil auszuschalten. Infolge des verbleibenden Restanteils dieses Effektes kann man dem Verfahren nur den Rang einer Schätzung zubilligen.

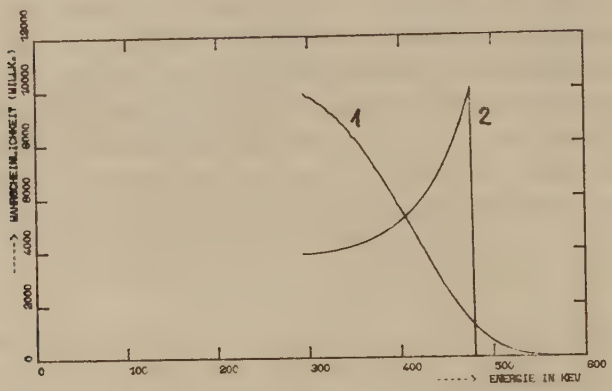


Abb. 3.4: Ausschnitt aus der Compton-Verteilung von ^{137}Cs im Bereich der Comptonkante.
1 experim., 2 theoret. Verteilung

Abb. 3.4 zeigt einen Ausschnitt im Bereich der Comptonkante aus einer so registrierten Comptonverteilung (Kurve 1). In die Abbildung ist noch der nach Klein-Nishina berechnete theoretische Verlauf der Verteilung mit der steil abfallenden Comptonkante eingezeichnet (Kurve 2). Im Vergleich hierzu verläuft die experimentell registrierte Verteilung im Kantenbereich anders: Die Kante fällt merklich weniger steil ab, eine Folge der vom Auflösungsvermögen abhängenden statistischen Linienverbreiterung. Aus der Steigung der so erhaltenen Kurve an der Stelle ihrer halben Maximalhöhe läßt sich die Standardabweichung σ der Normalverteilung mit einem Fehler von $\sim$10% abschätzen und beträgt (9±1)% vom Mittelwert. Daraus erhält man für die relative Energieauflösung den Wert (21±2)%.

3.2.2 Energie-Kanal-Kalibrierung

Bei LS-β-Energiespektren hat man einige Schwierigkeiten zu einer guten Relation zwischen den Energiewerten und den entsprechenden Kanalnummern zu gelangen. Die übliche Methode zur Bestimmung derjenigen Kanalnummer, die der maximalen β-Energie entspricht, nämlich die Kurie-Darstellung des Spektrums, versagt bei LS-Spektren. Auch für "erlaubte" Spektren, wie das des ^{14}C (s. 2.1), ergibt der Kurie-Plot keine Gerade, die die Energieachse definiert schneidet. Der annähernd lineare Mittelteil des Plots läßt sich höchstens zur groben Abschätzung verwenden.

Einige Autoren, z.B. Ref.[56,58,59], benutzen deshalb zur Kalibrierung Kanallage/maximale β-Energie die Comptonspektren geeigneter γ-Strahler. Nach Ref.[57] erhält man gute Ergebnisse, wenn die Zuordnung mit der Kanalnummer des Halbwertes der durch die statistische Linienverbreiterung verschmierten Comptonkante erfolgt und die γ-Quelle im Flüssigszintillator gelöst wird. Für Quenchuntersuchungen hat die Methode den Nachteil, daß die den γ-Strahler enthaltende Flüssigkeit selbst Quencheffekte unbekannter Größenordnung hervorrufen kann, so daß hier die Benutzung externer Quellen vorzuziehen ist. Gewöhnlich werden punktförmige γ-Quellen verwendet, die am Boden oder am Deckel der Küvette befestigt werden. Wie sich die Lage und auch die Form der γ-Quelle auf die Kalibrierung auswirkt, wird in Kap. 4.3 noch ausführlich untersucht. Hier soll nur über die Wahl geeigneter γ-Isotope berichtet werden.

Bei Untersuchungen, die Aussagen über das Quenching machen sollen, muß das für die Kalibrierung benötigte Comptonspektrum mit derselben Probe erzeugt werden, die auch zur Registrierung des β-Spektrums verwendet wurde, um identische Quenchbedingungen zu erhalten. Als γ-Quelle eignen sich nur Isotope, deren Compton-Kantenenergie höher liegt, als die maximale β-Energie ($E_{max}(^{14}C)$ = 155 keV), damit

eine Überlagerung des zur Eichung verwendeten Kantenbereichs der Comptonverteilung mit dem β-Spektrum vermieden wird. Andererseits darf der Energieabstand Comptonkante - maximale β-Energie nicht zu groß sein, weil die dadurch bedingten größeren Veränderungen des Verstärkungsfaktors eine zeitraubende Nachjustierung der Koinzidenzzeiten erfordern (s. 3.1), was sich wegen der dann erfolgenden, unzulässig großen O_2-Aufnahme und der damit verbundenen Quenchingerscheinungen, der Proben verbietet. Aus diesem Grund ist auch eine optimale Kalibrierung mit mehreren Kalibriersubstanzen hier nicht günstig.

Die Kalibrierung wurde daher in der Regel nur mit dem energieärmeren γ-Quant des ^{22}Na (E_γ = 510 und Compton-Kantenenergie E_C = 340 keV) vorgenommen und nur stichprobenweise mit ^{137}Cs (E_γ = 662 und E_C = 476 keV) kontrolliert, wobei bei allen Kontrollmessungen die Abweichung <1% war.

3.2.3 Identifizierung von Farbquenchern

Prinzipiell sollte, wie erwähnt, nur das Verhalten chemischer Quencher untersucht werden. Andererseits erschien es interessant zumindest in groben Zügen zu erfahren, inwieweit optisches von chemischem Quenching abweicht, um Anhaltspunkte für spätere Untersuchungen über Farbquenching zu erhalten. Nötig war daher sowohl Farbquencher zu erkennen, als auch ein Maß für die Stärke des Farbquenching zu finden.

Ursache des Farbquenching ist die Absorption von Licht durch den Quencher. Ob eine Substanz Farbquencher ist, hängt davon ab, ob aus dem vom Flüssigszintillator emittierten Fluoreszenzlicht Licht solcher Wellenlängen absorbiert wird, die innerhalb des spektralen Empfindlichkeitsbereiches der benutzten Photokathode liegen. Die Stärke des Farbquenching kann man in Analogie zum Absorptionsgrad definieren

als das Verhältnis der vom Detektor empfangenen zu der von einer Quelle ausgestrahlten Lichtintensität entlang des Lichtweges im Absorber, entsprechend dem Lambert-Beerschen Gesetz. Man muß also die Quenchersubstanz mit Licht geeigneter spektraler Zusammensetzung durchstrahlen und den auftretenden Intensitätsverlust messen.

Solche Absorptionsmessungen lassen sich schnell und einfach mit der unter 3.1 beschriebenen Meßapparatur - die integrale Zählrate ist ja ein Maß für die Lichtintensität - und einer speziellen Lichtquelle ausführen. Letztere muß folgende Bedingungen erfüllen:

Die Lichtintensität soll von gleicher Größenordnung sein wie die der zu untersuchenden Proben, um eine Nachjustierung der Apparatur zu vermeiden.

Sie soll isotrope Intensitätsverteilung haben.

Ihr Emissionsspektrum soll das des Flüssigszintillators sein.

Man erhält eine Lichtquelle mit diesen Eigenschaften, wenn man in eine Kapillare von ∿0,5 mm Innendurchmesser ∿0,08 µl Flüssigszintillator und ∿0,04 µl einer ^{14}C-n-Hexadekanlösung hoher spezifischer Aktivität einschmilzt.

Für die Absorptionsmessung fixiert man diese Lichtquelle im Zentrum einer mit dem üblichen Volumen (∿20 ml) Flüssigszintillator gefüllten Küvette und ermittelt mit der in der üblichen Weise justierten Meßapparatur die Zählrate Z_o. Nach Hinzufügen von 10^{-2} Mol der auf Farbquenching zu untersuchenden Substanz erhält man die Zählrate Z_m. Liegt Farbquenching vor, dann ist $Z_m < Z_o$; die zugefügte Substanz hat einen Teil des Lichtes absorbiert. Da die Zählraten Intensitäten entsprechen, gilt nach Lambert-Beer:

$$Z = Z_o e^{-\varepsilon c d}$$

mit ε dem molaren Extinktionskoeffizient, c der Konzentration des Absorbers und d der Dicke der durchstrahlten Schicht.

Da das Gesetz nur für monochromatisches Licht strenge Gültigkeit hat und d nicht konstant ist, kann für ε kein Absolutwert gefunden werden. Führt man für die Schichtdicke einen gewichteten Mittelwert $\bar{d}$ ein, so erhält man

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\ln Z_o/Z}{c\,\bar{d}}$$

(eine Art Mittelung des Lambert-Beerschen Gesetzes), wobei $\bar{\varepsilon}$ ein über alle Wellenlängen des Emisionsspektrums gemittelter Wert des molaren Extinktionskoeffizienten und ein geeignetes relatives Maß für das Farbquenching ist.

3.3 Herstellung der Meßproben für die Spektroskopie

Bei der üblichen Verfahrensweise in der LS-Meßtechnik wird eine geringe Menge der zu untersuchenden Substanz, die mit einem geeigneten β-instabilen Isotop markiert ist, in 10-25 ml Flüssigszintillator gelöst. Als Quencher wirkende Substanzen gelangen meist unbeabsichtigt über die Präparierverfahren in die Meßprobe oder die interessierende Substanz wirkt selbst als Quencher. Wie schon erwähnt, führt Quenching zur Einkürzung der vom Detektor erzeugten Impulse und kann, wenn die eingekürzten Impulse unter die Ansprechschwelle der Meßapparatur fallen, zu Zählratenverlust führen. Für die hier beabsichtigten Untersuchungen über das Verhalten chemischer Quencher muß ihre Beimengung zur Meßprobe gezielt und in genau definierten Mengen erfolgen.

Um zu umfassenden Aussagen zu kommen, wäre es günstig, die drei Komponenten einer Meßprobe

a) Flüssigszintillator
b) ß-instabiles Isotop
c) und Quencher

in möglichst großer Mannigfaltigkeit zu kombinieren. Da aus praktischen Gründen eine Beschränkung der Kombinationsvarianten notwendig ist, waren Überlegungen über die Auswahl der Komponenten anzustellen, um einerseits das Problem möglichst umfassend zu behandeln und um andererseits innerhalb der von der Meßapparatur und des Zeitaufwandes gegebenen Grenzen zu bleiben. Für die maximal aufzuwendende Meßzeit je Probe war folgendes Kriterium maßgebend:

Wie bekannt, ruft der in den flüssigen Proben gelöste Sauerstoff ebenfalls einen erheblichen Quencheffekt hervor. Der Sauerstoff läßt sich durch eine 15-Minuten-Spülung der fertiggestellten Proben mit vorgereinigtem und mit Lösungsmitteldampf gesättigtem Stickstoff entfernen. Da die Küvetten zwar verschließbar, aber nicht versiegelt waren, mußten Meßzeiten eingehalten werden, innerhalb derer eine erneute Sauerstoffaufnahme durch die Proben vernachlässigbar gering blieb. Wie eine Versuchsreihe ergab, war dies für Meßzeiten bis ∿10 Minuten der Fall.

Zu a)
Über die Zusammensetzung von Flüssigszintillatoren ist unter 2.2.1 berichtet worden. Um den Einfluß des Szintillators auf das Quenching herauszustellen, sollten wenigstens zwei Flüssigszintillatoren eingesetzt werden. Da die im Szintillator zu lösenden Quencher verschiedenster Struktur sind, war anzustreben, daß die beiden Szintillatoren möglichst unterschiedliches Lösungsverhalten zeigen.

Organische Substanzen lassen sich bezüglich ihrer Löslichkeit grob in zwei Gruppen einteilen:

i) Substanzen polaren Charakters. Bei ihnen ist die Ladungsverteilung innerhalb des Moleküls nicht isotrop, so daß

sie Dipol- oder Mehrpol-Charakter haben (z.B. Säuren, Ketone usw.).

ii) Nichtpolare Substanzen mit weitgehend isotroper Ladungsverteilung im Molekül.

Ein Flüssigszintillator höchster Effektivität und sehr guten Lösungseigenschaften für nichtpolare Substanzen oder solche geringer Polarität ist

ToPo: 4 g PPO (Szintillatorsubstanz)
0,6 g POPOP (Shifter)
auf 1000 ml mit Toluol aufgefüllt.

Etwas geringere Effektivität, aber gute Lösungseigenschaften für polare Substanzen hat

DiPo: 70 g Naphthalin
6 g PPO
0,6 g POPOP
auf 1000 ml mit Dioxan aufgefüllt.

Mit beiden Flüssigszintillatoren wurden Meßreihen erstellt, wobei die untersuchten Quencher, je nach Löslichkeit, in einem oder auch beiden Szintillatoren gelöst wurden.

zu b)
Eine Apparatur der unter 3.1 beschriebenen Form ist vor allem für Zerfallsmessungen an ^{3}H und ^{14}C geeignet. Wegen des hohen Rauschpegels der Photomultiplier von ∿0,05 V müssen die Eingangsschwellen der Linearverstärker >0,05 V eingestellt werden. Auch wenn man die Photomultiplier mit der maximal zulässigen Spannung (∿1800 V) betreibt, fällt der niederenergetische Teil des Tritiumspektrums (bis ∿5 keV, also etwa bis zu einem Drittel der Maximalenergie)

unter die Schwelle, während vom ^{14}C-Energiespektrum nur ∿5% beschnitten werden, wenn mit quencherfreien Flüssigszintillatoren hoher Effektivität gearbeitet wird. Bei Anwesenheit starker Quencher geht, als Folge der Impulseinkürzung, das gesamte Tritiumspektrum verloren. Für die beabsichtigten Spektrenuntersuchungen war daher ^{14}C als β-Quelle besser geeignet. Als Trägersubstanz für ^{14}C wurde Hexadekan gewählt, weil von dieser Substanz bekannt ist, daß sie nicht quencht. Außerdem ist sie als geeichter Standard, als 2,2'-^{14}C-n-Hexadekan mit hoher spezifischer Aktivität, leicht im Handel erhältlich.

zu c)
Wir haben schon gesehen, daß organische Substanzen gewisser Strukturen als Quencher auftreten (s. 1.). Als ähnlich wirkende Strukturmerkmale erweisen sich die substitutionellen Gruppen, sowie Doppel- und Dreifachbindungen. Die Auswahl der Quencher aus der großen Vielfalt quenchender organischer Verbindungen sollte unter dem Gesichtspunkt erfolgen, daß der Einfluß dieser Strukturmerkmale möglichst transparent wird.

Demnach waren solche Substanzen auszuwählen, die sich in ihrem Grundgerüst nur wenig unterscheiden. Am einfachsten war dies mit aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen mit je 6 C-Atomen im Grundgerüst und verschiedenen Substituenten zu erreichen. Bis auf wenige Kontrollquencher, wie Anisol, Pyren und NN-Diäthylamin, erfüllen alle verwendeten Quenchsubstanzen diese Bedingung. Zur Reinigung der nicht in reinster Form im Handel erhältlichen Quencher dienten die üblichen physikalischen Reinigungsmethoden, wie Destillation, Umkristallisation, Ausfrieren etc.

Schließlich waren noch die Mengenanteile der drei Komponenten in den Meßproben festzulegen:

Die Flüssigszintillatormenge war durch die Bauweise des ver-

wendeten Probenwechslers (s. 3.1) und dem Inhalt der dafür geeigneten Küvetten von ∿20 ml vorgegeben.

Von der Zusatzmenge der markierten Substanz hängt die Meßzeit, sowie die Standardabweichung je Analysierkanal ab. Bei der relativ schlechten Energieauflösung der Meßapparatur von ∿21% war eine Inkrementierung des gesamten Energiebereiches in 200 Kanäle ausreichend. Mit 50 µl 2,2'-^{14}C-n.-Hexadekan der spezifischen Aktivität 2 mCi/ml je Meßprobe war für nicht oder schwach gequenchte Proben eine Meßzeit von ∿2 min und in den Kanälen, die nahe dem Wahrscheinlichkeitsmaximum der Energieverteilung liegen, Zählraten von ∿10.000 und somit eine relative Standardabweichung von ∿1% erreichbar. Für Meßproben mit starken Quenchern hoher Konzentration wurde, infolge des quenchbedingten Zählratenverlustes, allerdings die Grenzmeßzeit von 10 min gelegentlich überschritten. In diesen Fällen ist aber der durch Sauerstoffaufnahme gegenüber dem durch den Quencher verursachten Quencheffekt vernachlässigbar klein.

Die Quencherkonzentration sollte einen großen Bereich überstreichen und den bei der Anwendung von LS-Methoden tatsächlich auftretenden Konzentrationen angepaßt sein. Letztere liegen etwa zwischen 0,001 und 0,1 mol/l. Für jede Quenchsubstanz wurde je eine Probe mit $5 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-2}$ und $5 \cdot 10^{-1}$ mol/l Quencher, sowie je zwei Kontrollproben ohne Quencher hergestellt.

Die Ergebnisse der Energie-Kanalkalibrierung der Kontrollproben wurden einerseits für eine Langzeit-Kontrolle der Meßapparatur verwendet, ein χ^2-Test bestätigte die Normalverteilung aller Endkanalnummern, und andererseits zur Bestimmung der Standardabweichung σ herangezogen. Für σ wurde so der Wert 0,94 erhalten, das entsprach ∿0,9% vom Mittelwert aller Endkanalnummern. Auf diesen Mittelwert sind alle Spektreneinkürzungen der gequenchten Spektren bezogen.

4. Verzerrung der β-Flüssigszintillationsspektren

In der Einleitung (s. 1.) wurde schon darauf hingewiesen, daß sich die Form der LS-Energiespektren von Spektren, die mit Magnetspektrometern aufgenommen werden und deren Form von einer konsistenten Theorie erklärt wird, erheblich unterscheiden (s. Abb. 4.3). Als mögliche Ursachen für diese Formveränderung wurden genannt:

1. Die statistische Linienverbreiterung, hervorgerufen durch das beschränkte Energieauflösungsvermögen der Meßappartur,

2. Ein Raumfaktor, als Folge der Geometrie der Meßanordnung.

Über einen möglichen dritten Faktor, das Farbquenching, und über seine Ausschaltung wurde im Abschnitt Vorversuche (s. 3.2.3) schon berichtet.

Ebenso wie die Ausschaltung von Farbquenching war die Separation der Faktoren 1. und 2. nötig, da nicht auszuschließen war, daß sie einen Einfluß auf die Untersuchungen des chemischen Quenching ausüben. Dieses Kapitel befaßt sich daher mit der quantitativen Beschreibung dieser Faktoren und mit ihren eventuellen Auswirkungen auf die anzuwendenden Meßmethoden des Quenching. Für vergleichende Betrachtungen werden nach Gl. 2.5 berechnete Spektren verwendet, da sie für mathematische Umrechnungen geeigneter sind als experimentell erhaltene Magnetspektren.

4.1 Statistische Linienverbreiterung

Ausgehend von der bekannten Tatsache, daß eine energetisch "scharfe" Linie durch das begrenzte Energieauflösungsver-

mögen der Meßapparatur zu einer Gaußkurve "verschmiert" wird, soll gezeigt werden, welchen Einfluß diese Verschmierung auf die Form eines kontinuierlichen β-Energiespektrums hat. Das in einem Vorversuch (s. 3.2.1) ermittelte Auflösungsvermögen betrug ∿ 21 %.
In der Normalverteilungsfunktion (Gaußfunktion)

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}$$

entspricht dies einem σ von ∿ 9 % des Mittelwertes μ.

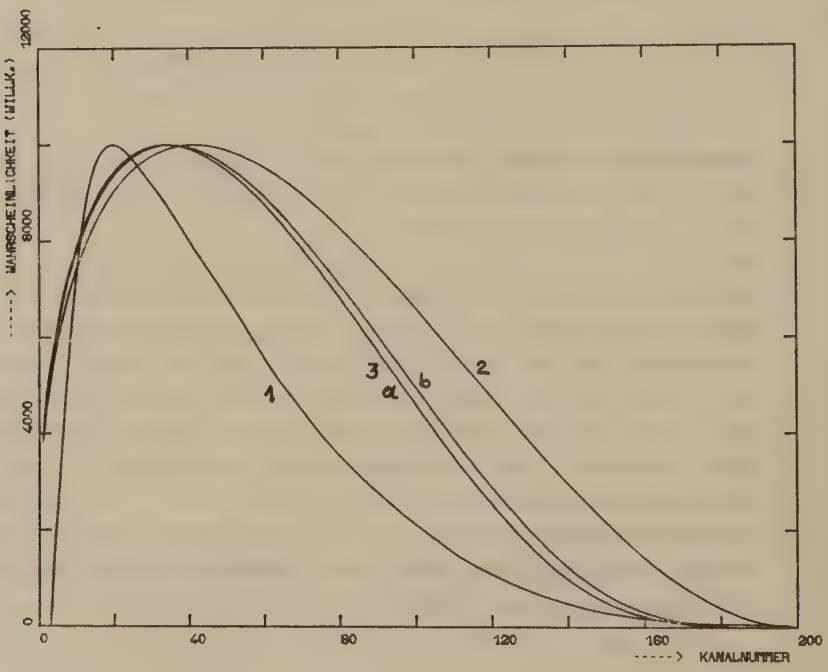


Abb. 4.3: 1 Experimentelles, 2 berechnetes ^{14}C-Spektrum, 3 berechnetes Spektrum mit Gaußfunktion gefaltet, σ = 9 % (a) und σ = 8 % (b) vom Mittelwerrt.

Den Einfluß auf die Form eines β-Spektrums erkennt man, wenn man das berechnete Spektrum mit der Gaußfunktion faltet, d.h. wenn man das Spektrum in eine Anzahl von Kanälen inkrementiert, jeden Kanal einer entsprechenden Gaußverteilung unterwirft und alle diese Verteilungen aufsummiert. Die Ergebnisse solcher Faltungen mit verschiedenen σ zeigt Abb. 4.3. Ihr kann man entnehmen, daß

> die statistische Linienverbreiterung eine Verschiebung des Spektrums zu kleineren Energien in Abhängigkeit von σ verursacht, wobei aber seine charakteristische Form erhalten bleibt,
> die verschobenen Spektren in der Form immer noch erheblich von dem experimentell erhaltenen Spektrum (Kurve 1) abweichen.

Es muß also zumindest einen weiteren Faktor geben, der die Spektren verzerrt.

4.2 Raumwinkelverteilung

Im letzten Kapitel (4.1) wurde gezeigt, daß die statistische Linienverbreiterung allein nicht ausreicht, um die an LS-Spektren zu beobachtende Verzerrung zu erklären.

Folglich stellen sich zwei Fragen:

> Was sind die charakteristischen Unterschiede zwischen einem experimentellen LS-Energiespektrum einerseits und einem nach der Theorie errechneten (s. 2.1) und gaußgefaltetem Spektrum andererseits?

> Welche bisher nicht untersuchten Faktoren könnten für die Verzerrungen verantwortlich sein?

Die augenfälligsten Unterscheidungsmerkmale kann man Abb. 4.3 entnehmen:

a) Es machen sich elektronische Schwelleneffekte bemerkbar, auf die nicht weiter eingegangen werden soll, da sich die für alles Folgende wesentlichen Betrachtungen auf den Spektrenteil beziehen, der von den Schwellen genügend weit entfernt ist.

b) Die Nachweiswahrscheinlichkeit für β-Teilchen mit mittleren und höheren Energien bis hin zur maximalen Energie ist erheblich vermindert.

c) Der Übergang von negativer zu positiver Krümmung der Wahrscheinlichkeitsverteilung ist beim LS-Spektrum erheblich zu kleineren Energien hin verschoben. Das zeigt sich auch darin, daß der Kurie-Plot nicht linear wird.

Es liegt nahe, die Ursache dieser Effekte in den Eigenarten der Geometrie der LS-Meßanordnung zu suchen, wie:

i Die Registrierung der Meßimpulse von zwei Detektoren in Koinzidenzschaltung mit nachträglicher Summierung der von jedem Detektor erzeugten Einzelimpulse.

ii Die Küvettenform.

iii Der unterschiedliche Raumwinkel, aus dem an verschiedenen Szintillationsorten emittiertes Licht die Detektoren erreicht.

Läßt sich die Spektren-Verzerrung mit einem oder mehreren dieser Geometriemerkmale erklären?

Zu i: In Abb. 4.4 sind die Spektren a und b jeweils nur mit einem der beiden Photomultiplier PMI, bzw. PMII (s. Abb. 3.1), aber konstant gehaltenem Verstärkungsfaktor registriert worden. Sie sind praktisch deckungsgleich, übrigens ein Beweis für die gute Justierung der Meßapparatur (s. 3.1).

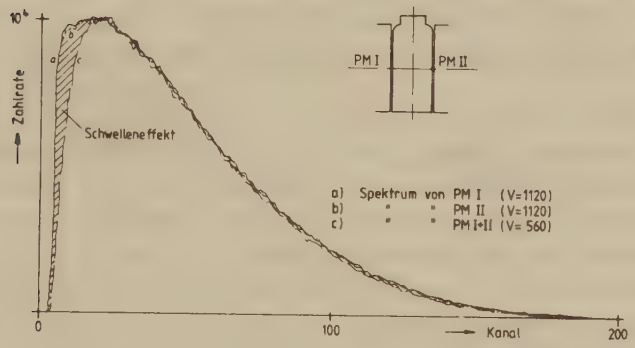


Abb. 4.4: ^{14}C-Energiespektren mit Zylinderküvette. a und b mit je einem PM, c nach Summierung und Mittelung der koinzidenten Einzelimpulse.

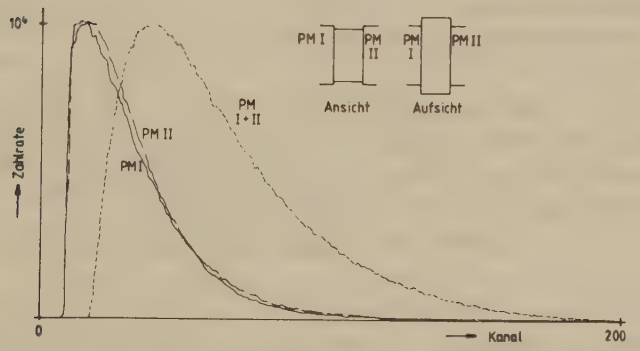


Abb. 4.5: ^{14}C-Energiespektren mit Rechteckküvette. Alle Spektren bei gleichem Verstärkungsfaktor aufgenommen.

Für Spektrum c wurden die koinzidenten Impulse beider Detektoren summiert, der Verstärkungsfaktor gegenüber a und b halbiert. Die Halbierung entspricht einer arithmetischen Mittelung der Impulshöhen der koinzidenten Einzelimpulse von PMI und PMII. Bis auf den unmittelbar an die Schwellen angrenzender Bereich, in dem sich wieder nicht weiter zu diskutierende Schwelleneffekte bemerkbar machen, sind die Spektren a, b und c deckungsgleich. Die Verzerrung ist also nicht eine Folge der Summierung, sondern ist in gleicher Form schon bei den Einzelspektren vorhanden.

Zu ii: Abb. 4.5 zeigt Spektren, die ähnlich wie die oben (i) aufgezeichnet wurden, nur daß hier Küvetten mit Rechteckquerschnitt verwendet wurden und für alle drei Spektren der Verstärkungsfaktor unverändert blieb. Auch diese Spektren weisen alle Verzerrungsmerkmale a) bis c) in fast gleichem Maße auf, wie die mit Zylinderküvetten erzeugten, d.h., daß auch die Küvettenform nicht die eigentliche Verzerrungsursache sein kann. Deshalb sollen die folgenden Betrachtungen am Beispiel der in der LS-Meßpraxis fast ausschließlich verwendeten Zylinderküvette angestellt werden.

Zu iii: Für einen weiteren Geometriefaktor, der als Ursache der Spektrenverzerrung in Betracht kommt, gibt das Blockschaltbild der Meßapparatur, Abb. 3.1, Hinweise.

Ein β-Teilchen der Energie E_β verursacht an einem Ort O innerhalb des Küvettenvolumens eine Szintillation. Die Gesamtintensität des isotrop in den vollen Raumwinkel $\Omega_v = 4\pi$ emittierten Szintillationslichtes sei $I(E_\beta)$. Hiervon wird nur ein Teil die beiden Photomultiplier erreichen können, der sich wie folgt abschätzen läßt:

Die Photokathodenflächen der Detektoren schneiden aus Ω_v den noch von O abhängigen Teilwinkel $\Delta\Omega(O)_d$ heraus, aus dem sie die Intensität $I(E_\beta)\Delta\Omega(O)_d$ direkt empfangen.

Boden und Deckel der Küvette reflektieren schlecht, so daß ein Verlustwinkel (Totwinkel) $\Delta\Omega_v$ entsteht. Vom restlichen Licht trifft der Bruchteil R_w auf die mit dem Reflexionsgrad ρ reflektierenden Wände des Probenwechslers, wovon ein Teil R_{Ph} in Richtung Photokathoden reflektiert wird. Setzt man

$$K_{Ph} = R_w \rho R_{Ph} \qquad \text{Gl. 4.1}$$

so empfangen die beiden Photokathoden insgesamt Licht aus dem Raumwinkelbereich

$$\Omega_{Ph} = \Delta\Omega(O)_d + (\Omega_v - \Delta\Omega_v - \Delta\Omega(O)_d)K_{Ph}$$

$$= \Delta\Omega(O)_d\,(1-K_{Ph}) + \Omega_v(1 - \Delta\Omega_v)K_{Ph} \qquad \text{Gl. 4.2}$$

mit der Intensität $I_{Ph} = I(E_\beta)\Omega_{Ph}$. Gl. 4.3

K_{Ph} und $\Delta\Omega_v$ sind spezifische Konstanten des Probenwechslers und lassen sich messen ($\Delta\Omega_v = 1/8$, $R_w = 0{,}7$, $\rho = 0{,}8$, $R_{Ph} = 0{,}5$, $K_{Ph} = 0{,}28$).

Die statistische Verteilung W_I der I_{Ph} über alle E_β entspricht dem β-Spektrum und kann errechnet werden (s. 2.1). Kennt man noch die Verteilung W_Ω von Ω_{Ph} über das gesamte Küvettenvolumen, im folgenden Raumwinkelverteilung genannt, dann ergibt $W_I W_\Omega$, d.h. die Faltung des berechneten β-Energiespektrums mit der Raumwinkelverteilung, ein neues Spektrum. Stimmt dieses, nach Berücksichtigung der statistischen Linienverbreiterung, mit dem von der LS-Meßapparatur registrierten Spektrum überein, dann ist die Raumwinkelverteilung die gesuchte Verzerrungsursache.

Man kann versuchen, die Raumwinkelverteilung experimentell oder durch Rechnung zu finden. Beide Methoden werden im folgenden beschrieben.

4.2.1 Experimentelle Ermittlung der Raumwinkelverteilung

Die Raumwinkelverteilung läßt sich durch ein Experiment folgender Art erfassen: Bestrahlt man in der Meßanordnung Abb. 3.1 das gesamte Szintillatorvolumen homogen mit monoenergetischen Elektronen, dann sollte die registrierte Energieverteilung, statt des mit der statistischen Linienverbreiterung behafteten Peaks, eine Verschmierung zeigen, die sowohl durch die Linienverbreiterung als auch durch die Raumwinkelverteilung hervorgerufen wird.

Eine Möglichkeit zur Erzeugung monoenergetischer Elektronen bietet der Comptonprozeß. Die Wechselwirkung von γ-Strahlen mit einem Flüssigszintillator ohne Atome höherer Ordnungszahl verläuft vorwiegend über Comptonprozesse. Das Comptonelektron wird absorbiert und erzeugt Licht, das gestreute Comptonquant wird i.a. das Szintillatorvolumen verlassen. Die Energieverteilung der Comptonelektronen kann nach Klein-Nishina vgl.[13] berechnet werden. Abb. 4.6 zeigt für ^{137}Cs als γ-Quelle eine so errechnete Verteilung, Kurve 1, und dieselbe Verteilung nach Gaußfaltung, Kurve 2.

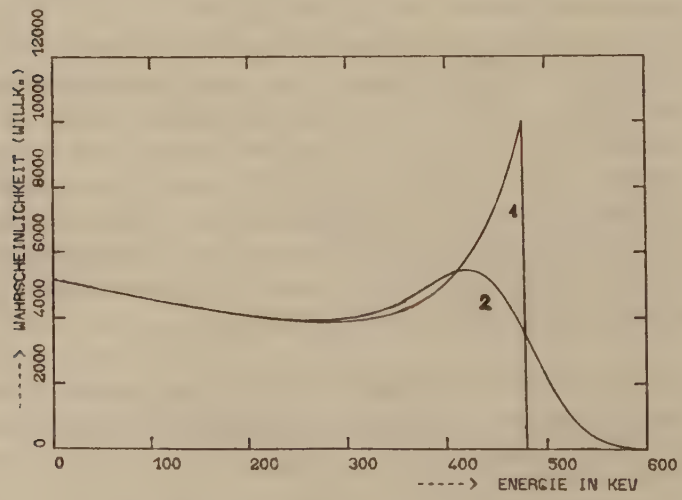


Abb. 4.6: Comptonelektronenverteilung von ^{137}Cs
1 nach Klein-Nishina
2 gaußgefaltet

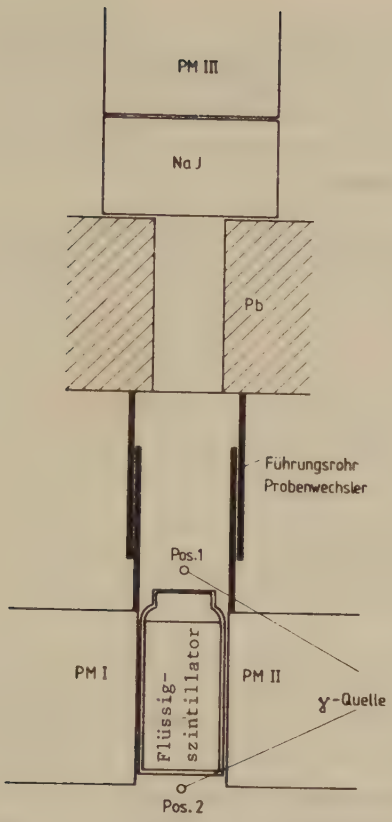


Abb. 4.7:

Skizze einer Meßanordnung mit 3 Photomultipliern in Triple-Koinzidenzschaltung zum Aussortieren monoenergetischer Elektronen aus einer Comptonverteilung.

Monoenergetische Elektronen kann man dadurch erhalten, daß man aus einer solchen Verteilung die "vorwärtsgestreuten" Elektronen mit "Kantenenergie" aussortiert, d.h. diejenigen Elektronen, deren Flugrichtung mit der Einfallsrichtung der prozeßauslösenden γ-Quanten übereinstimmt. Dies gelingt näherungsweise durch eine in Abb. 4.7 skizzierte Erweiterung der unter 3.1 beschriebenen Apparatur um einen zusätzlichen Photomultiplier (III) mit NaJ-Kristall in Triple-Koinzidenzschaltung zu den beiden anderen und durch Anbringen einer geeigneten γ-Quelle in Position 1. Während PM I und II, wie bisher, die von Comptonelektronen erzeugten Szintillationen im Flüssigszintillator registrieren, erfaßt zusätzlich PM III die unter einem Streuwinkel von

$180^{\circ}\pm\varepsilon$ rückgestreuten Comptonquanten. In der verwendeten Meßanordnung war $\varepsilon\sim10^{\circ}$. Die Triple-Koinzidenzschaltung sollte daher nur solche Impulse auswählen, bei denen die Energie der auslösenden Comptonelektronen höchstens um ±1,4 % von der Kantenenergie abweicht.

Mit dieser Anordnung erhält man für ^{22}Na und ^{137}Cs als γ-Quellen Energieverteilungen vom Typ a in Abb. 4.8.1 und 2.

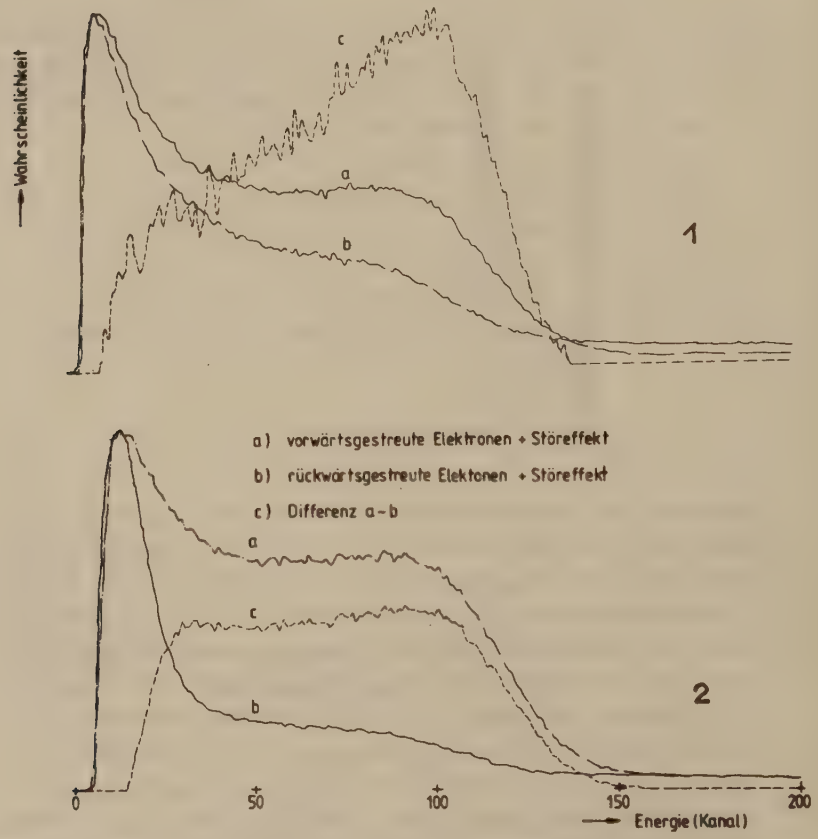


Abb. 4.8: Comptonspektren von ^{137}Cs (1) und ^{22}Na (2)
a "vorwärtsgestreute" Elektronen + "Störeffekt"
b "rückwärtsgestreute" Elektronen + "Störeffekt"
c Differenz a-b, für Cs Ordinatenachse gestreckt.
(zum Störeffekt s. S. 50).

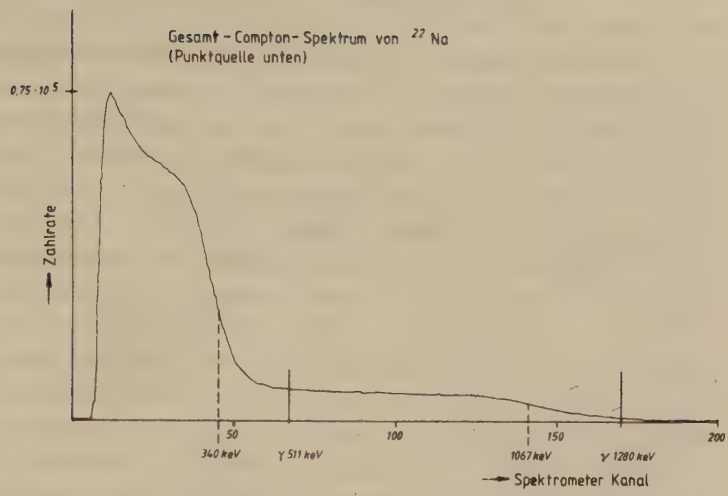


Abb. 4.9: Gesamt-Comptonspektrum von ^{22}Na mit den Comptonkanten bei 340 und 1067 keV.

Abb. 4.9 zeigt das mit der unveränderten Meßapparatur 3.1 aufgenommene Gesamt-Comptonspektrum von ^{22}Na mit den zu den beiden γ-Energien 0,51 und 1,28 MeV zugehörigen Comptonkanten bei 0,34 und 1,067 MeV. Vergleicht man den entsprechenden Ausschnitt daraus mit Abb. 4.8.1a, so wird ersichtlich, daß trotz der zusätzlichen Triple-Koinzidenz ein dem Gesamt-Comptonspektrum ähnliches Spektrum registriert worden ist. Zieht man zum Vergleich zusätzlich Abb. 4.6 hinzu, dann fällt auf, daß in allen Spektren der Abb. 4.8 und 4.9 für kleine Energien (in Abb. 4.9 durch höhere Schwelleneinstellung stark beschnitten) eine Verteilung registriert wird, die nicht von "normalen" Comptonelektronen herrühren kann.

Die Ursache hierfür und für die scheinbare Unwirksamkeit der Triple-Koinzidenz ist nur schwer zu erkennen. Vermutlich handelt es sich um Comptonprozesse, ausgelöst durch im Material der Apparatur und Abschirmung mehrfachgestreute

und z. T. energiegeschwächte γ- und Compton-Quanten, deren Verteilung das eigentlich interessierende Spektrum überlagert. Man kann diesen "Störeffekt" näherungsweise durch eine "Leermessung" erfassen, für die man Comptonelektronen minimaler Energie verwendet. Man erhält sie dadurch, daß man in der Meßanordnung Abb. 4.7 die γ-Quelle nach Position 2 verlagert. Die Ablenkung der Compton-Quanten, die den NaJ-Kristall direkt erreichen, beträgt jetzt $0^{\circ} \pm \varepsilon'$, wobei ε' von der Größenordnung $\sim 8^{\circ}$ ist. Die Energie der zugehörigen Comptonelektronen erreicht dann maximal ∿1,5 % der Kantenenergie und liegt damit unterhalb der Eingangsschwelle des Verstärkers (∿5 % der Kantenenergie bei ^{22}Na und ∿3 % bei ^{137}Cs), d.h. in dieser Anordnung sollte nichts gemessen werden. Trotzdem erhält man die den Kurven b in Abb. 4.8 entsprechenden Meßergebnisse. In beiden Anordnungen existieren also Elektronen, die die Triple-Koinzidenz auslösen. In der zweiten Anordnung können es jedoch nur solche sein, die für den Störeffekt verantwortlich sind.

Die Differenz der Verteilungen a und b, das sind die Kurven c in der Abb. 4.8, stellen daher näherungsweise die gesuchte, aber noch durch statistische Linienverbreiterung veränderte, Raumwinkelverteilung dar. Die Kurven 1c und 2c unterscheiden sich merklich. Das mit ^{137}Cs erhaltene Ergebnis sollte zuverlässiger sein, da bei den Messungen mit ^{22}Na jeweils die Summe zweier Comptonprozesse, nämlich für die γ-Quantenenergien 0,51 und 1,28 MeV, erfaßt wurden, wenn auch der Einfluß durch das 1,28 MeV-γ-Quant nicht sehr groß ist (vgl. Abb. 4.9).

Insgesamt sind also die experimentellen Ergebnisse mit erheblichen Unsicherheiten behaftet. Sie sollten deshalb durch eine Berechnung der Raumwinkelverteilung untermauert werden.

4.2.2 Berechnung der Raumwinkelverteilung

Das Ergebnis des oben beschriebenen Experiments (s. 4.2.1) läßt vermuten, daß die Szintillationspunkte statistisch nicht gleichwertig sind und die Raumwinkelverteilung Ausdruck dieser Ungleichwertigkeit ist. Ziel einer Berechnung muß daher sein, eine statistische Wertigkeit für möglichst viele, über das Szintillatorvolumen gleich verteilte Szintillationen zu finden, wobei man vorerst davon ausgeht, daß alle Szintillationen gleiche Leuchtdichte haben.

Aus Gl. 4.2 geht hervor, daß der für eine Szintillation am Ort O günstige Raumwinkel Ω_{Ph} durch den ortsabhängigen Teilwinkel $\Delta\Omega(O)_d$, aus dem die Photokathoden Szintillationslicht direkt empfangen können, und zwei Konstanten K_{Ph} und $\Delta\Omega_v$ (s. S. 44), bestimmt ist. $\Delta\Omega(O)_d$ läßt sich für jeden Szintillationsort aus den Gesetzen der geometrischen Optik berechnen, wie im Anhang A näher ausgeführt ist.

Für ein räumliches Gitternetz von Szintillationsorten, mit ~35.000 Gitterpunkten mit der Gitterkonstante 0,05 mm wurden die $\Delta\Omega(O)_d$ berechnet und nach Raumwinkelklassen geordnet. Die Klasseneinteilung ist willkürlich gewählt, wobei es naheliegend war, den gesamten Raumwinkelbereich $\Omega_v = 4\pi \triangleq 720^\circ$ in 720 Klassen aufzuteilen, so daß aus der Klassenbezeichnung entnommen werden kann, welchem Bruchteil von Ω_v sie entspricht.

Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten jeder Klasse ist die vom Szintillationsort unabhängige, über das Szintillatorvolumen gemittelte Wertigkeit der $\Delta\Omega(O)_d$, also die gesuchte Raumwinkelverteilung. Sie ist in Abb. 4.10 dargestellt. Die Feinstruktur der Verteilung ist eine Folge des beim Rechenverfahren zugelassenen Iterationsfehlers und der Gitterstruktur der Szintillationsorte.

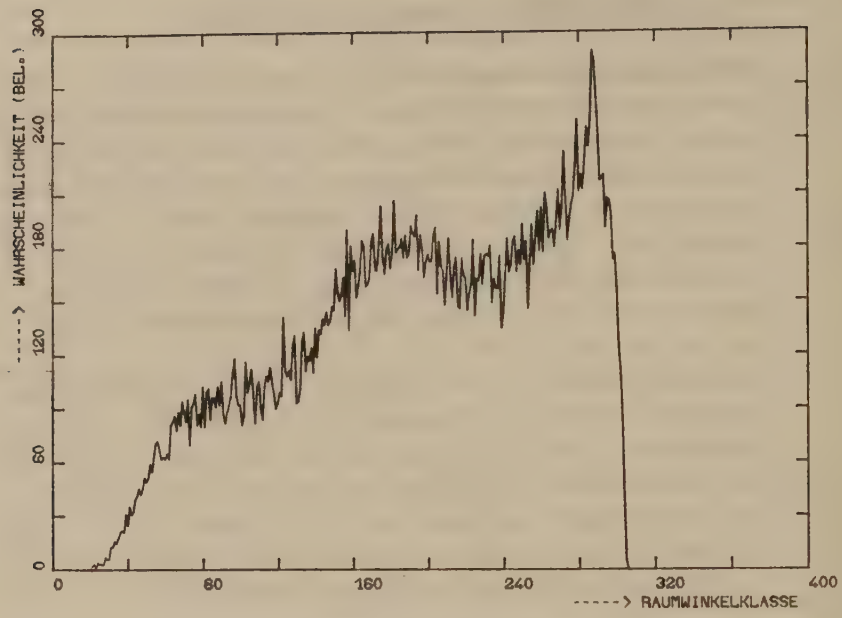


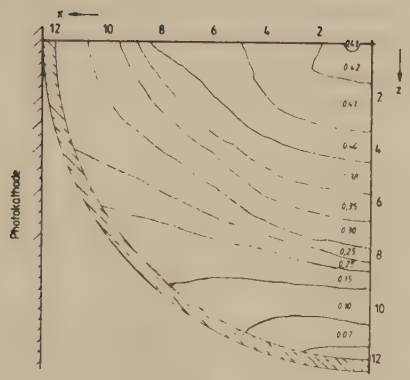
Abb. 4.10: Errechnete Raumwinkelverteilung
(unter der Annahme konstanter Strahlendichte im Küvettenvolumen, s. Anhang A)

Die Rechenergebnisse lassen sich für beliebige Küvettenschnittebenen auch in Form von Kurven gleicher Gesamt-Raumwinkelanteile darstellen. Abb. 4.11 zeigt Beispiele für einige Schnittebenen (zur Lage der Schnittebenen siehe Anhang A). Sie vermitteln anschaulich die weiten Bereiche, über welche sich die $\Delta\Omega(0)_d$ erstrecken.

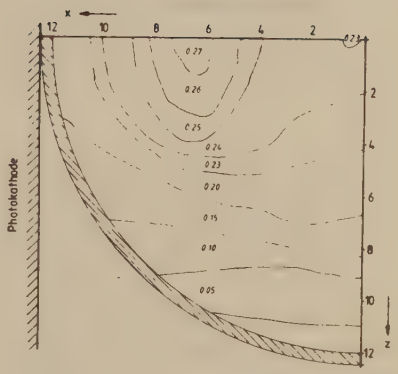
In der Verteilung, Abb. 4.10, sind die Zuordnungsklassen 22 bis 306 besetzt. Demnach sind die Raumwinkelklassen mit minimaler und maximaler, direkter Bestrahlung der Photokathoden

$$\Delta\Omega(0)_{d,\,min} = 0{,}03\ \Omega_v$$

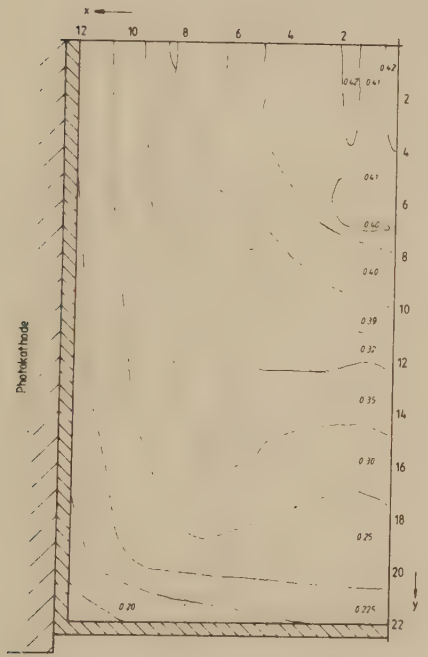
und $$\Delta\Omega(0)_{d,\,max} = 0{,}43\ \Omega_v$$



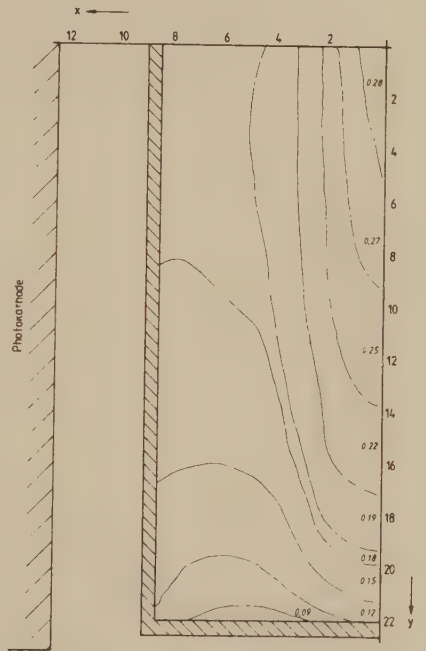
a) Ebene y = 0



b) Ebene y = 19



c) Ebene z = 0



d) Ebene z = 8

Abb. 4.11: Gesamt-Raumwinkelanteile $\Delta\Omega(O)_d$ für die Küvettenschnittebenen y=O (a), Y=19 (b), z=O (c), z=8 (d), (zur Lage der Schnittebenen s. Anhang A).

Nach Gl. 4.2 erhält man hiermit für die Grenzwerte von Ω_{Ph} (Raumwinkelbereich für die gesamte Photokathodenbestrahlung, einschließlich Reflexionsanteil)

$$\Omega_{Ph,\ min} = 0{,}27\ \Omega_v$$

$$\Omega_{Ph,\ max} = 0{,}55\ \Omega_v$$

Bei einer LS-Meßapparatur der hier beschriebenen Art ist also nur ∿1/4 bis ∿1/2 der bei jeder Szintillation emittierten Lichtintensität durch die Photokathoden nutzbar.

Um die errechnete Raumwinkelverteilung mit derjenigen, die das Experiment liefert (vgl. 4.2.1), zu vergleichen, müssen an ihr noch zwei Korrekturen vorgenommen werden:

1. Die Feinstruktur der Verteilung, verursacht durch die Rechenmethode, muß geglättet werden,
2. die statistische Linienverbreiterung ist zu berücksichtigen.

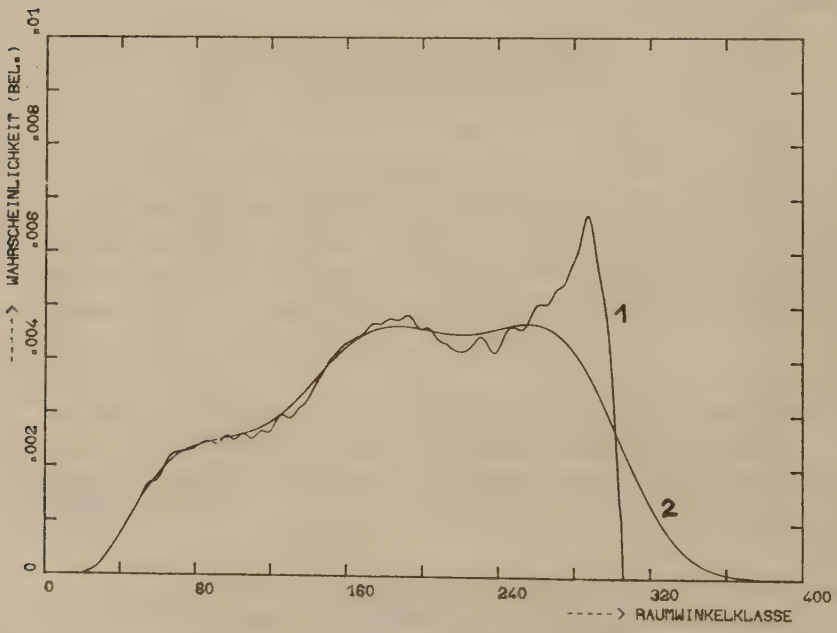


Abb. 4.12: Errechnete Raumwinkelverteilung
1 geglättet, 2 gaußgefaltet

Abb. 4.12. Kurve 1 zeigt die Verteilung nach der Glättung, Kurve 2 nach der Gauß-Faltung. Ihre Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Verteilungen, Abb. 4.8.1 und 2, Kurven c ist zufriedenstellend.

Schließlich ist zu prüfen, ob der Einfluß der Raumwinkelverteilung, neben dem der statistischen Linienverbreiterung, für die Deutung der Verzerrung von LS-Spektren hinreichend ist. Wie weiter oben beschrieben wurde (s. 4.2 iii), ist das Prüfkriterium hierfür die Deckungsgleichheit des von der LS-Apparatur registrierten Spektrums mit einem der Theorie entsprechenden und anschließend mit der Gauß- und Raumwinkelverteilung gefalteten β-Energiespektrum.

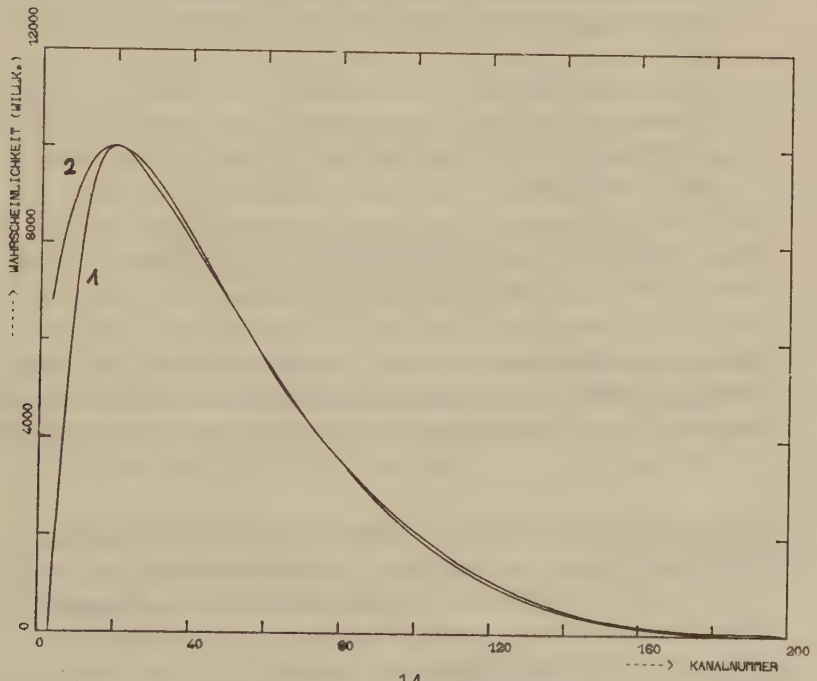


Abb. 4.13: 1 Experimentelles ^{14}C-Spektrum
2 Theoretisches ^{14}C-Spektrum nach Faltung mit Gauß- und Raumwinkelverteilung

Abb. 4.13 zeigt das Ergebnis dieser Faltung neben einem LS-Spektrum. Sie sind, abgesehen von dem durch Schwelleneffekte beeinflußten Teil, praktisch deckungsgleich. Die für LS-Meßapparaturen charakteristische Spektrenverzerrung wird also durch die beiden Faktoren

statistische Linienverbreiterung und
Raumwinkelverteilung

hervorgerufen.

4.3 Auswirkungen der Raumwinkelverteilung und der statistischen Linienverbreiterung auf die Energiekalibrierung mit Compton-Spektren

Von besonderer Bedeutung für die beabsichtigten Quenchuntersuchungen ist das Eichverfahren zur Zuordnung β-Energie/Kanallage im LS-Spektrum. Die durch Quenching hervorgerufene Impulshöheneinkürzung verursacht eine hierzu proportionale Einkürzung des Energiespektrums (siehe 1.). Diese Einkürzung soll als Maß für die Quenchstärke benutzt werden und wird über die Eichmessung bestimmt. Wie in Kap. 3.2.2 dargelegt, ist für LS-Spektren die Eichung mit dem Comptonspektrum externer γ-Quellen günstig. Es stellt sich die Frage, ob und wie die statistische Linienverbreiterung und die Raumwinkelverteilung auf diese Eichmethode rückwirken.

Die mit LS-Apparaturen aufgenommenen Comptonelektronenspektren müssen der gleichen Verzerrung durch die statistische Linienverbreiterung und die Raumwinkelverteilung unterliegen wie die β-Energiespektren. Verfährt man mit theoretischen Comptonspektren ebenso wie weiter oben für theoretische β-Spektren beschrieben ist, d.h. faltet man sie mit der Raumwinkelverteilung und der Gaußfunktion, müßte sich die Form der experimentellen Comptonspektren

ergeben. Diese Erwartung wird bestätigt, wenn man Abb. 4.14 mit den Abbn. 4.15 und 4.16 vergleicht.

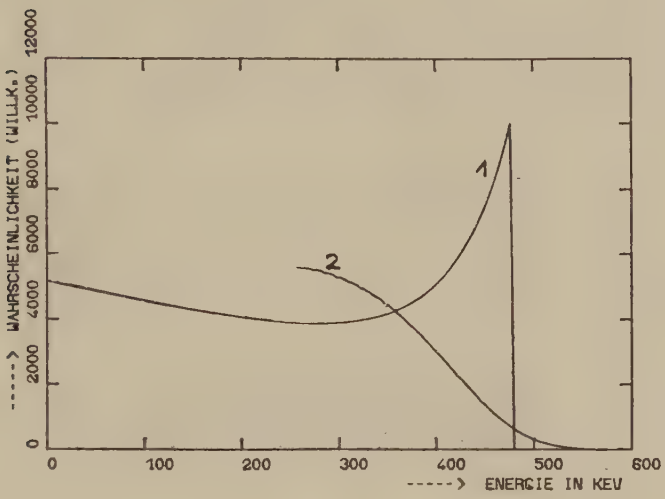


Abb. 4.14: Comptonelektronenverteilung von ^{137}Cs
1 nach Klein-Nishina
2 gauß- und raumwinkelgefaltet

Abb. 4.14 zeigt ein nach der Theorie (Klein-Nishina) errechnetes Comptonelektronenspektrum von ^{137}Cs (Kurve 1) und den Comptonkantenbereich dieses Spektrums nach Gauß- und Raumwinkelfaltung (Kurve 2).

Zum Vergleich bringen die Abbn. 4.15 und 4.16 Ausschnitte aus dem Kantenbereich experimenteller Comptonelektronenspektren von ^{137}Cs und ^{22}Na.

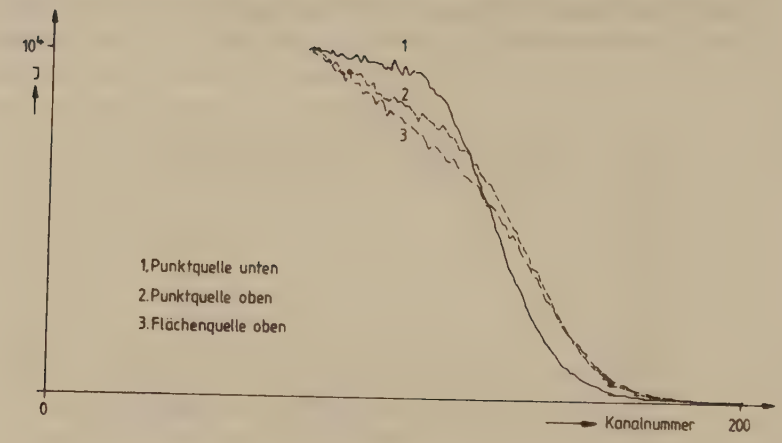


Abb. 4.15: Comptonelektronenspektrum von ^{137}Cs mit LS-Apparatur registriert. Ausschnitte aus dem Bereich der Comptonkante bei 3 verschiedenen Anordnungen der γ-Quelle.

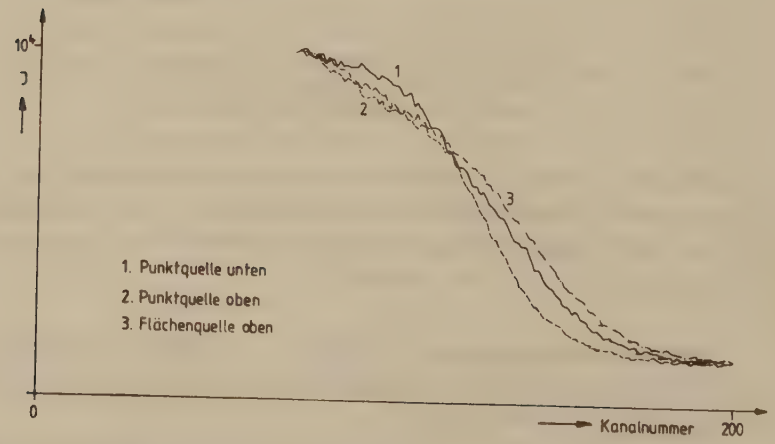


Abb. 4.16: Comptonelektronenspektrum von ^{22}Na mit LS-Apparatur registriert. Ausschnitte aus dem Bereich der Comptonkante bei 3 verschiedenen Anordnungen der γ-Quelle.

Errechnete und experimentelle Verteilungen sind von gleicher Form (wenn man vorerst von den Kurven 1 in den Abbn. 4.15 und 4.16 absieht). In beiden Fällen ist der Kantenbereich so "verschmiert", daß die "Kante" nur schwer zu erkennen ist. Daraus ergeben sich Probleme für die Eichung, die nach Ref.[57] so gelöst werden, daß die Zuordnung der Kantenenergie zu dem Kanal erfolgt, in dem der Schwerpunkt des beinahe linearen Teils der experimentellen Verteilung liegt (s. 3.2.2).

Die Meßanordnung für die experimentellen Comptonspektren ist identisch mit der für die Aufnahme der β-Energiespektren verwendeten (s. Abb. 3.1), es wird nur zusätzlich die die Comptonelektronen erzeugende γ-Quelle außerhalb der Küvette positioniert. Autoren, die diese Eichmethode anwenden, machen i.a. keine Angaben über Position und Form der γ-Quelle, vermutlich weil beide für irrelevant gehalten werden.

Nun kann man der Abb. 4.11 entnehmen, daß als Folge der statistischen Ungleichwertigkeit der Szintillationsorte, also der Raumwinkelverteilung, der vom Detektor genutzte Anteil des Szintillationslichtes in den Randgebieten der Küvette gering ist (vgl. S. 54) und man muß daher erwarten, daß Form- und Lageänderungen der γ-Quelle, die mit Veränderungen der Strahlendichte innerhalb der Küvette verbunden sind, sich auf das Comptonspektrum auswirken.

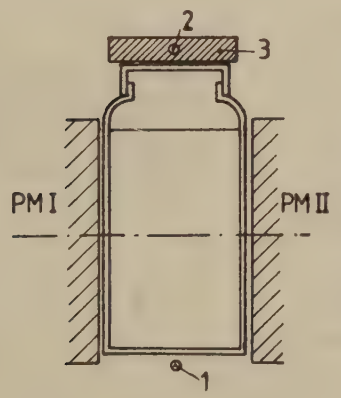


Abb. 4.17:

Form und relative Lage der γ-Quelle zur Küvette bei der Registrierung des Comptonspektrums
1 punktförmige γ-Quelle unter dem Küvettenboden
2 punktförmige γ-Quelle auf dem Küvettendeckel
3 flächenförmige γ-Quelle auf dem Küvettendeckel.

Deshalb sind für die Messungen der Comptonelektronenspektren unterschiedliche γ-Quellenlagen und Formen, entsprechend Abb. 4.17, gewählt worden. Während sich für die Anordnungen 2 und 3 nur wenig voneinander abweichende Spektren ergeben (Kurven 2 und 3 in den Abbn. 4.15 und 4.16), erhält man mit Position 1 ein Comptonspektrum (Kurven 1), das deutlich weniger "verschmiert" ist als die beiden anderen. Dieser Unterschied kann durch die ungleichen γ-Strahlendichteverteilungen innerhalb der Küvette erklärt werden: Position 1 erzeugt ein inhomogenes γ-Strahlenfeld mit der größten Strahlendichte im Bodenbereich, in dem die Lichtausnutzung durch den Detektor schlecht ist, während Position 3 zu einem fast homogenen γ-Strahlenfeld führt.

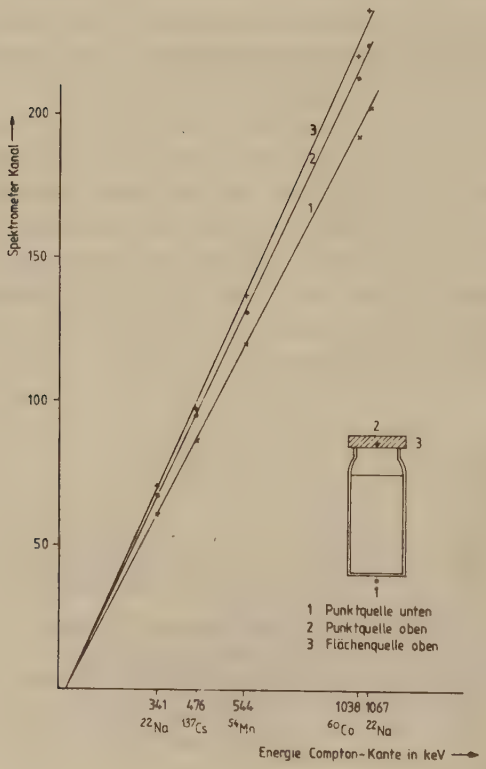


Abb. 4.18:

Energie-Kanalkalibrierung mit den Comptonspektren externer γ-Quellen verschiedener Form und Lage.

Für 1 und 2 ist demnach eine Raumwinkelverteilung maßgebend, die von der errechneten erheblich abweicht, bei der vorausgesetzt war, daß von jedem Szintillationsort die gleiche Lichtmenge ausgestrahlt wird (s. 4.2.2).

Führt man nach diesem Verfahren eine Energie/Kanalkalibrierung mit einer Reihe von γ-Quellen (^{22}Na, ^{137}Cs, ^{54}Mn, ^{60}Co) und den drei Quellenanordnungen aus, so erhält man verschiedene Eichgeraden, wie Abb. 4.18 zeigt. Die Steigungen aller drei Geraden sind, wegen der Verschmierung des Comptonkantenbereiches, mit einem Fehler von ∿2 % behaftet. Die Steigung der Geraden 3 ist um ∿15 % größer als die der Geraden 1. Demnach sind alle Kanalnummern bei Kalibrierung mit γ-Punktquellen in Position 1 um ∿15 % zu klein. Solche Abweichungen verfälschen die Eichung nicht, wenn immer mit unveränderter Form und Lage der γ-Quellen gemessen wird. Der Vergleich von Meßergebnissen unterschiedlicher γ-Quellengeometrie ist aber nur bedingt möglich. Für alle im folgenden beschriebenen Quenchuntersuchungen wurde die Kalibrierung mit Flächenquellen in Position 3 vorgenommen.

5. Quenchuntersuchungen

Nach Gl. 1.1

$$h(E) = (1-q_{opt})(1-q_{ch})kE$$

führen alle Quenchmechanismen zu einer Erniedrigung der Impulshöhen. k ist ein für den quencherfreien Flüssigszintillator spezifischer Konversionsfaktor (s. 1.). Im Vielkanalanalysator wird jeder Impulshöhe h(E) eine entsprechende Kanalnummer K_{sp} zugeordnet. Durch eine Eichmessung ermittelt man den Kalibrierungsfaktor $k' = K_{sp}/h(E)$ und erhält

$$K_{sp} = k'(1-q_{opt})(1-q_{ch})kE \qquad \text{Gl. 5.1}$$

Für die Maximalenergie der ß-Strahlung E_{max} ergibt diese Gleichung die Endkanalnummer des vom Vielkanalanalysator registrierten Spektrums. Diese Endkanalnummer sei K_o, wenn die Messung mit einem quencherfreien Flüssigszintillator ($q_{opt}, q_{ch}=0$) durchgeführt wird und K_q nach Quencherzusatz, dann ist

$$\frac{K_q}{K_o} = \frac{k'(1-q_{opt})(1-q_{ch})kE_{max}}{k'kE_{max}} \qquad \text{Gl. 5.2}$$

und

$$K_q = K_o(1-q_{opt})(1-q_{ch}) \qquad \text{Gl. 5.3}$$

Für die vorliegenden Untersuchungen, die sich auf das chemische Quenching beschränken, ist $q_{opt}=0$. Einige gemischte Quencher, das sind chemische Quencher die zusätzlich auch Farbquenching verursachen, sind nur deshalb miteinbezogen worden, um festzustellen, inwieweit Beziehungen, die das chemische Quenching beschreiben, auch auf sie anwendbar sind.

Nach 2.2.4 soll q_{ch} der Stern-Volmer-Gleichung genügen. Zu suchen war also ein linear von der Konzentration abhängender Ausdruck für q_{ch}, der über die Beziehung

$$K = K_o(1-q_{ch}[Q]) \qquad \text{Gl. 5.4}$$

die Vorausberechnung der im Experiment zu erwartenden K ermöglichen sollte.

Wie in 2.2.4 beschrieben, besteht die Wirkung eines chemischen Quenchers darin, daß die Quenchermoleküle über einen der möglichen Mechanismen Anregungsenergie aufnehmen und durch strahlungslose Übergänge dissipieren. Sie stören also den im Flüssigszintillator ablaufenden Energiefluß:

$$\text{ß-Teilchen} \rightarrow \text{Lösungsmittel} \lesssim \begin{matrix}\text{Excimer}\\ \text{Szintillator}\end{matrix} \gtrsim \text{Lichtquanten.}$$

q_{ch} muß dann denjenigen Bruchteil der vom ß-Teilchen an den Flüssigszintillator abgegebenen Energie darstellen, der dem "normalen" Energiefluß durch den Quencher entzogen wird.

Ausgehend von der plausiblen Betrachtungen über den Energietransport, die auch in der Formulierung der Stern-Volmer-Gleichung ihren Niederschlag finden, ist q_{ch} die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des "gestörten" Energieflusses im Flüssigszintillator. Die Konsequenzen aus diesen theoretischen Betrachtungen sollen im Modell A (Kap. 5.1) auf Stichhaltigkeit überprüft werden.

Wie sich zeigt, sind die experimentellen Untersuchungen nicht in allen Fällen mit der Stern-Volmer-Gleichung zu vereinbaren. Eine Möglichkeit für die erforderliche Weiterentwicklung dieser Gleichung eröffnet sich durch die Annahme, daß die Störung des Energieflusses innerhalb des Systems Flüssigszintillator-Quencher proportional zum Volumenanteil des Quenchers verläuft. Diese Vorstellungen

sind dem weitergehenden Modell B (Kapt. 5.2) zugrundegelegt.

5.1 Modell A

Die Störung des Energieflusses

$$\beta\text{-Teilchen} \rightarrow \text{Lösungsmittel} \begin{matrix} \nearrow \\ \searrow \end{matrix} \begin{matrix} \text{Excimer} \\ \text{Szintillator} \end{matrix} \begin{matrix} \searrow \\ \nearrow \end{matrix} \text{Lichtquanten}$$

durch den Quencher kann erst nach der Übertragung der Energie des β-Teilchens auf das Lösungsmittel erfolgen. Der dabei übertragene Energieanteil wird durch den Konversionsfaktor k erfaßt (s. 1.). Nimmt man in erster Näherung an, daß die Anwesenheit eines Quenchers in geringen Mengen keinen Einfluß auf k hat, dann bleibt zu untersuchen, welcher Anteil der vom Lösungsmittel aufgenommenen Energie auf den Quencher übertragen und wieviel davon von ihm strahlungslos dissipiert wird. Dieser Anteil ist dann q_{ch} aus Gl. 5.4.

Sind w(Q), w(Y) und w(Exc) jeweils die Wahrscheinlichkeiten für die Aufnahme der an das Lösungsmittel übertragenen Energie durch den Quencher, bzw. durch den Szintillator oder die Excimere und ist w(q) die Wahrscheinlichkeit, daß die an den Quencher transferierte Energie strahlungslos dissipiert wird, dann ist

$$q_{ch} = \frac{w(Q)\ w(q)}{w(Y)+w(Exc)+w(Q)} = w(Q)w(q) \qquad \text{Gl. 5.5}$$

(Der Nenner ist 1, da einer der Fälle auftreten muß.)

Geht man davon aus, daß gemäß der Stern-Volmer-Beziehung w(Q) proportional zur Quencherkonzentration [Q] in mol/l ist, also $w(Q) = K_q[Q]$, erhält man aus den Gln. 5.4 und 5.5:

$$K = K_o(1-w(q)K_q[Q]), \qquad \text{Gl. 5.6}$$

und mit

$$q' = w(q)K_q \qquad \text{Gl. 5.7}$$

$$K = K_o(1-q'[Q]) \qquad \text{Gl. 5.8}$$

wobei q' eine quencherspezifische Konstante der Dimension l/mol ist, also linear von der Konzentration abhängt und die "Quencherstärke" charakterisiert. Mit einer experimentellen Verifizierung soll versucht werden festzustellen, ob Quenching durch diese Konstante beschreibbar ist. Man kann fordern, daß für jeden Quencher bei i verschiedenen Quencherkonzentrationen $[Q]_i$ die Rechengröße

$$K_i = K_o(1-q'[Q]_i) \qquad \text{Gl. 5.9}$$

und die experimentell ermittelte Lage des Endkanals im Energiespektrum $K_{e,i}$ (Anh. B, Spalte 2) möglichst wenig differieren. Ist

$$\Delta_i = K_{e,i} - K_i \qquad \text{Gl. 5.10}$$

die Differenz bei der Konzentration $[Q]_i$, dann ist die mittlere Abweichung für n verschiedene Konzentrationen

$$\bar{\Delta} = \frac{1}{n}\sqrt{\sum_{i=1}^{n} \Delta_i^2} \qquad \text{Gl. 5.11}$$

Fordert man, daß $\bar{\Delta}$ minimal wird, läßt sich q' für jeden Quencher errechnen. Als plausibler Grenzwert von $\bar{\Delta}$ für ausreichende Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment, kann der mittlere Fehler von ±1% bei der Ermittlung der Endkanalnummern der ungequenchten β-Energiespektren durch die Eichmessung angenommen werden (siehe 4.3). Da alle Spektren so normiert wurden, daß der Endkanal die Nummer 200 hatte, sollte nach Gl. 5.11 (mit n=4) $\bar{\Delta} \leq 1$ sein.

Die errechneten $\bar{\Delta}$ sind zum größten Teil >2. Somit erweist sich, daß Quenching durch die Konstante q' allein nicht be-

schreibbar ist. In einem weiteren Ansatz konnte man eine nichtlineare Abhängigkeit von der Konzentration versuchen. Eine solche läßt sich durch den Ansatz

$$K_i = K_o(1-q[Q]^p) \qquad \text{Gl. 5.12}$$

einführen, wobei an Stelle der absoluten Konzentration [Q] eine "effektive" Konzentration $[Q]^p$ tritt. Optimiert man in Gl. 5.12 jetzt die beiden Parameter q und p mittels der Forderung $\min\{\bar{\Delta}\}$, so gelangt man zu besserer Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment (siehe Anhang B, Spalten 3-6).

Aber auch hier ergeben sich für Quencher mit hohem q-Wert (und für Farbquencher) unbefriedigend große $\bar{\Delta}$. Sehr große Abweichungen zwischen $K_{e,i}$ und K_i treten vor allem bei hohen [Q] auf. Besonders deutlich gehen diese Abweichungen aus einer Gegenüberstellung der grafischen Darstellung der Gl. 5.12, Abb. 5.1 und der experimentell gefundenen Endkanalnummern, Abb. 5.2, hervor:

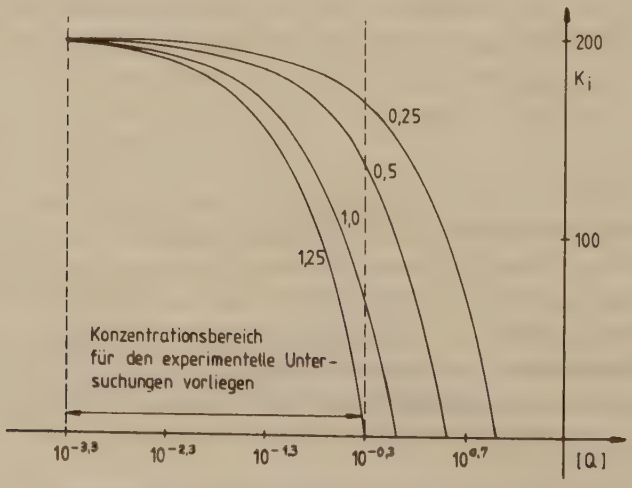


Abb. 5.1: Grafische Darstellung der Gl. 5.12 für q als Parameter und p=0,6, [Q] Quencherkonzentration in mol/l

Aus der Abb. 5.1 ergibt sich ein weiteres Prüfkriterium: Für hohe Quencherkonzentrationen, bei denen der Klammerausdruck in der Gl. 5.12 Null wird, sollten die $K_{e,i}=0$ sein, d.h. es sollte eine Löschkonzentration $[Q]_L$ existieren (Anhang B, Spalte 7) bei der keine Impulse mehr nachgewiesen werden können.

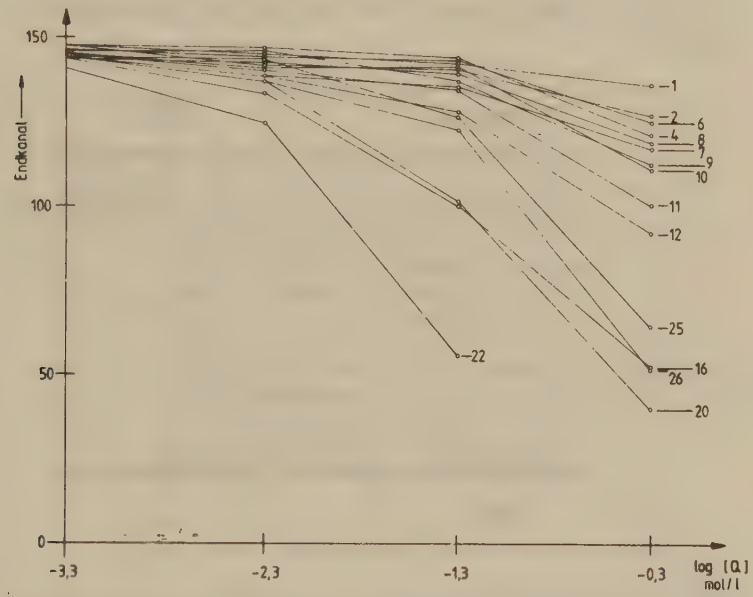


Abb. 5.2: Änderung der Endkanallagen in Abhängigkeit von der Quencherkonzentration für die in Tab. 5.1 aufgeführten Quencher

Die Abb. 5.2 läßt hingegen vermuten, daß solche Löschkonzentrationen, wenn sie überhaupt existieren, erst bei viel höheren Quencherkonzentrationen auftreten als Gl. 5.12 fordert.

Die Verifizierung dieser Vermutung an vom Vielkanalanalysator aufgezeichneten Spektren mit Proben die bis in den Bereich der Löschkonzentration gequencht sind, ist wegen der (notwendigen) elektronischen Schwelle der Linearverstärker nicht möglich.

Untersuchungen solcher hochgequenchter Impulse lassen sich durchführen, wenn man diese Impulse mit einem Zweistrahl-Speicheroszillograph aufzeichnet, dem man sowohl die verstärkten, aber vor der Schwelle abgegriffenen Photomultiplier-Impulse, als auch die von der Koinzidenzstufe gelieferten Gate-Öffnungsimpulse für den Vielkanalanalysator zuführt.

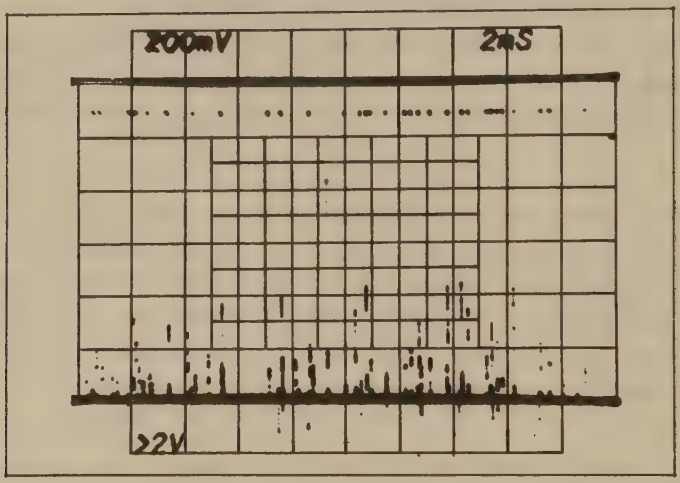


Abb. 5.3: Photomultiplierimpulse (unten) und koinzidente Gate-Normimpulse (oben) von ^{14}C-n-Hexadekan in ToPo ohne Quencher, aufgenommen mit einem Zweistrahloszillograph (die obere Spannungsangabe gilt für den unteren Strahl u.v.v.).

Abb. 5.3 zeigt die originale Oszillographenaufnahme solcher Impulse von ^{14}C-n-Hexadekan in ToPo ohne Quencherzusatz. Die vom oberen Strahl aufgezeichneten (Norm)-Impulse des Gates ermöglichen die Aussortierung derjenigen Impulse, die von beiden Multipliern koinzident gesehen werden und die Schwelle überschreiten, die also zur Analyse in den Vielkanalanalysator gelangt wären. Die Schwellenhöhe, die über dem Rauschpegel von <50 mV liegen muß (s. 3.1), wurde für alle vorliegenden Messungen konstant bei 52 mV gehalten.

Fertigt man in gleicher Weise Aufnahmen von Proben an, denen Quencher in Löschkonzentration zugefügt wurde, dann sollten alle Impulse verschwinden oder zumindest unterhalb

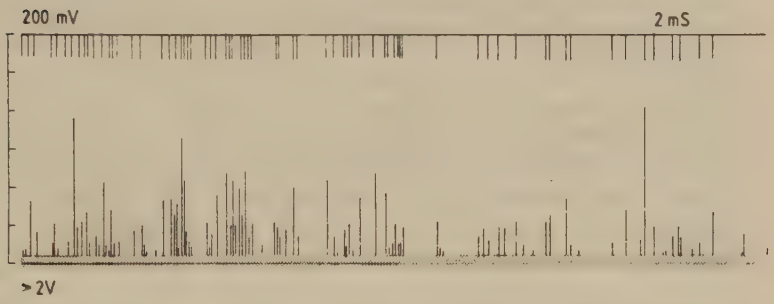


Abb. 5.3a: Ungequenchte Photomultiplierimpulse

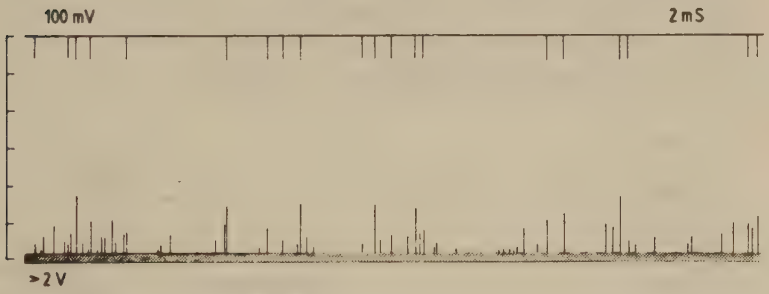


Abb. 5.4: Photomultiplierimpulse gequencht durch 2,6 ml Chlortoluol/20 ml ToPo ($10^{-0,045}$ mol/l)

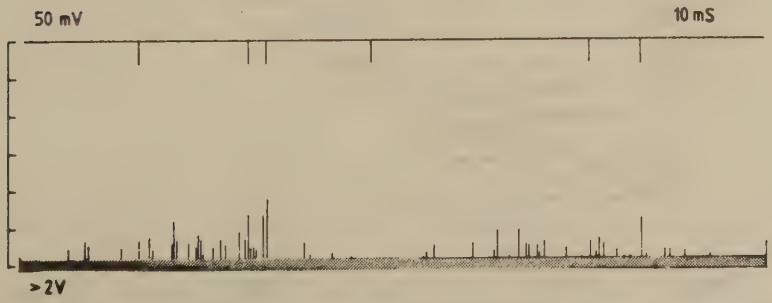


Abb. 5.5: Photomultiplierimpulse gequencht durch 1,6 ml Bromtoluol/20 ml ToPo ($10^{-0,19}$ mol/l)

der Schwellenhöhe liegen. Die Abb. 5.4 und 5.5 sind schematische Darstellungen entsprechender Aufnahmen mit der aus Gl. 5.12 berechneten Löschkonzentration für Chlortoluol (2,6 ml) und Bromtoluol (1,6 ml). Abb. 5.3a zeigt in gleicher Darstellung die ungequenchten Impulse aus Abb. 5.3 zum Vergleich.

Die Impulshöhenreduzierung im Vergleich zu den ungequenchten Proben ist deutlich, trotzdem überschreitet ein erheblicher Anteil der Impulse die Schwellenhöhe, d.h. die aus Gl. 5.12 gefolgerte Löschkonzentration ist im Experiment nicht nachweisbar.

Trotz dieses Mangels scheint Modell A einige Bedeutung zuzukommen: Für schwache bis mittelstarke Quencher beschreibt Gl. 5.12 bis zu Quencherkonzentrationen von $10^{-1,3}$ mol/l das Quenchverhalten noch befriedigend. Höhere Quenchermengen kommen bei der Anwendung der LS-Methode nur selten vor.

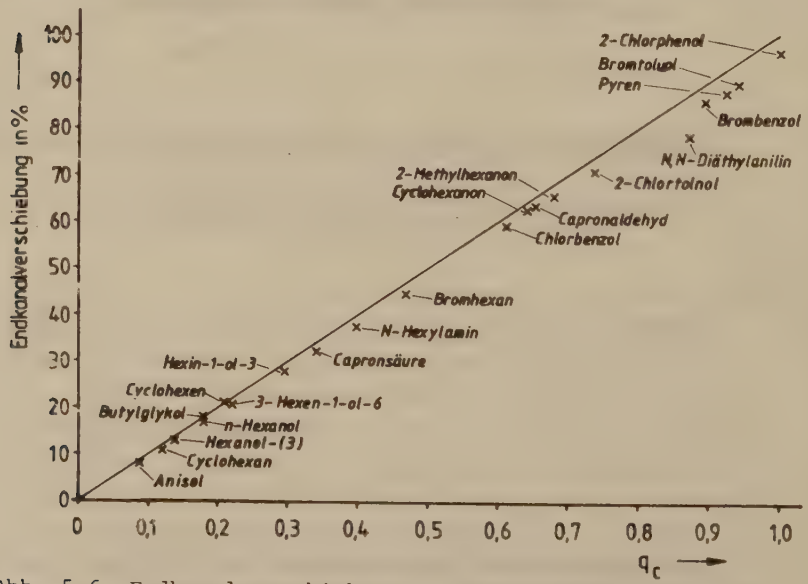


Abb. 5.6: Endkanalverschiebung in Abhängigkeit von q_C (s. Gl. 5.14) für Quencher in ToPo und für die Quencherkonzentration [C] = $10^{-0,3}$ mol/l.

Schreibt man Gl. 5.12 in der Form

$$q[Q]^p = 1-K_i/K_o \qquad \text{Gl. 5.13}$$

dann gibt ihre rechte Seite die relative Verschiebung der Endkanallagen durch einen Quencher mit den Kennwerten q und p und der Konzentration [Q] gegenüber der ungequenchten Endkanallage wieder. Aus der linken Seite von Gl. 5.13 kann man für eine konstante Konzentration [C] eine quencherspezifische Kenngröße

$$q_c = q[C]^p \qquad \text{Gl. 5.14}$$

angeben, die der "Quencherstärke" entspricht. Trägt man q_c gegen die Endkanalverschiebung auf, dann sollten diese für alle Quencher auf einer Geraden liegen, deren Steigung durch [C] bestimmt ist. Wie Abb. 5.6 für $[C]=10^{-0,3}$ mol/l wiedergibt, trifft dies für Farbquencher und "starke" chemische Quencher nur bedingt zu, z.B. für N,N-Diäthylanilin und Bromtoluol.

5.2 Modell B

Wie oben beschrieben, werden die aus Modell A hergeleiteten Voraussagen für die Endkanallage mit zunehmender Quencherkonzentration, bis $\sim 10^{-0,3}$ mol/l, immer unbefriedigender.

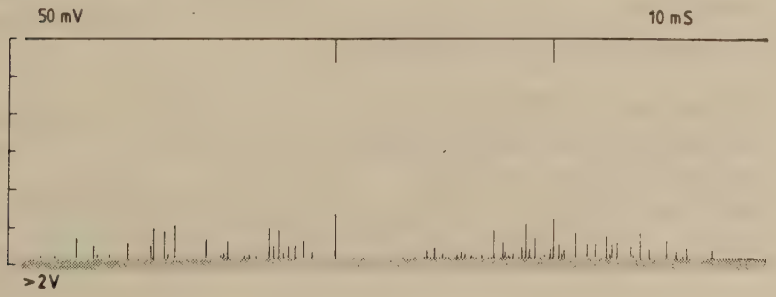


Abb 5.7: Photomultiplierimpulse gequencht durch 3 ml Bromtoluol/20 ml ToPo ($10^{0,09}$ mol/l)

Hinweise für den Grund des teilweisen Versagens von Gl. 5.12 sollte man erhalten, wenn man die Untersuchungen auf noch größere Quencherkonzentrationen bis $10^{0,5}$ mol/l erweitert.

Abb. 5.7 zeigt Impulsaufnahmen von Proben mit dem starken Quencher Bromtoluol bei einer Konzentration ($10^{0,09}$ mol/l), die etwa doppelt so hoch ist, als die von Modell A vorausgesagte Löschkonzentration ($10^{-0,19}$ mol/l). Die meisten dieser Impulse sind Rauschimpulse, wie ein Vergleich mit Abb. 5.8 ausweist. Immerhin erreichen einige noch Höhen, die die Schwellenhöhe deutlich überschreiten (in Abb. 5.7 sind es zwei; sie sind koinzident mit Normimpulsen).

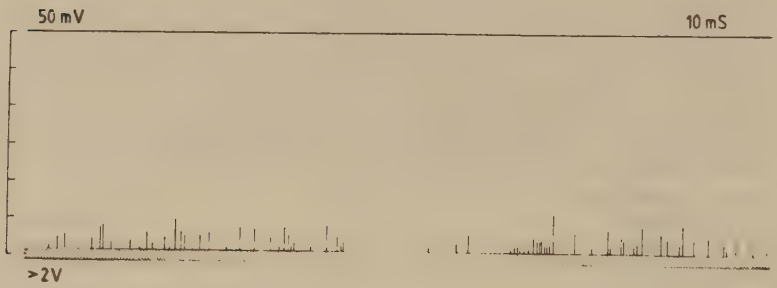


Abb. 5.8: Photomultiplier-Rauschimpulse

Aus einer Serie solcher Impulsaufnahmen, mit insgesamt einigen Hundert Impulsen, kann man näherungsweise die Impulshöhenverteilung in Abhängigkeit von den Impulshöhen erhalten, so daß eine Abschätzung (Schätzfehler ∿+10%) der maximalen Impulshöhen und der damit korrespondierenden Endkanalnummern des β-Energiespektrums möglich ist.

In Abb. 5.9 werden für die Quencher Chlortoluol und Bromtoluol aus Spektrenuntersuchungen ermittelte $K_{e,i}$ für [Q] von $10^{-3,3}$ bis $10^{-0,3}$ mol/l, ergänzt durch abgeschätzte Werte aus Impulshöhenaufnahmen im Bereich [Q] > $10^{-0,3}$ mol/l, den aus Gl. 5.12 errechneten K_i gegenübergestellt. Für den

mittelstarken Quencher Chlortoluol gibt Gl. 5.12 die $K_{e,i}$ bis $[Q] = 10^{-0,3}$ mol/l noch befriedigend wieder, für höhere Konzentrationen treten erhebliche Abweichungen auf. Für den starken Quencher Bromtoluol ist im gesamten Konzentrationsbereich keine Übereinstimmung zu erreichen.

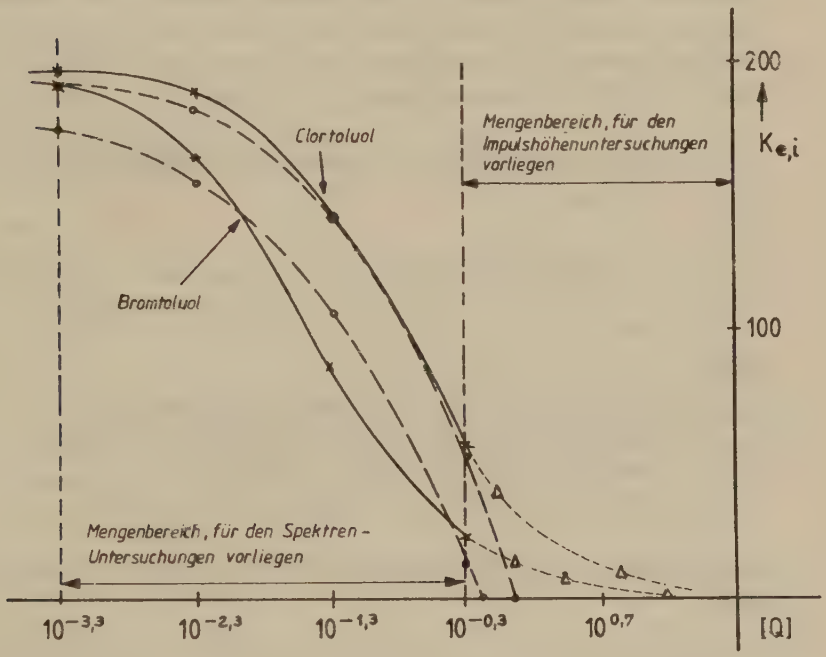


Abb. 5.9: Abhängigkeit der Endkanalnummern $K_{e,i}$ (s. Anhang B, Spalte 2) von der Quencherkonzentration [Q].
-o- aus Energiespektren (Fehler ∿1%)
--Δ-- aus Impulshöhenaufnahmen (Fehler ∿10%)
-x- aus Gl. 5.12

Auch die vorausgesagte Löschkonzentration (s. Anhang B, Spalte 7) tritt nicht auf, vielmehr scheinen die $K_{e,i}$ erst bei sehr großen Quencherkonzentrationen gegen Null zu streben.

Die bisherigen Überlegungen zum Quenchverhalten gehen davon aus, daß die Störung des Energieflusses

β-Teilchen → Lösungsmittel ⇄ Excimer / Szintillator → Lichtquanten

durch den Quencher von seiner Konzentration abhängt. In der Einleitung zu diesem Kapitel wurde schon darauf hingewiesen, daß an die Stelle der Konzentration der Volumenanteil des Quenchers in der Probe treten könnte. Gestützt wird diese Annahme durch die Stern-Volmer-Gleichung (Gl. 2.11), die das Quenchverhalten einer Substanz durch die Konstante K_q, ein relatives Quenchervolumen, charakterisiert (s. S. 22).

Das Quenchervolumen V_Q in der Meßprobe mit dem Volumen V_M erhält man aus:

$$V_Q = ([Q]m/\rho)V_M = [Q]V_o\ V_M \qquad \text{Gl. 5.15}$$

mit

$$V_o = m/\rho,$$

wobei

[Q] die Konzentration des Quenchers in mol/l,
m die relative Molmasse des Quenchers in g/mol,
ρ die Dichte des Quenchers in g/l und
V_o das Molvolumen des Quenchers in l/mol ist.

Der Volumenanteil Q_V des Quenchers in der Meßprobe beträgt dann:

$$Q_V = [Q]V_o \qquad \text{Gl. 5.16}$$

Mit Einführung von Q_V erhält man jetzt in Analogie zu Gl. 5.8 (mit q'=1):

$$K = K_o(1-Q_V) \qquad \text{Gl. 5.17}$$

Die allgemeine Form dieser Gleichung, mit willkürlichen Parametern ist in Abb. 5.10 dargestellt.

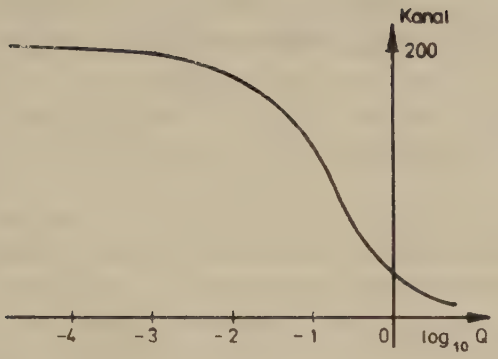


Abb. 5.10:
Gleichung 5.17 mit willkürlich m=100 g/mol und q=1000 g/l
Q ist der Molenbruch *)

Gl. 5.17 beschreibt das Quenchverhalten formal richtig, wie ein Vergleich mit Abb. 5.9 bestätigt.

Als Parameter zu einer zunächst formalen Anpassung an die spezifischen Quenchereigenschaften stehen die Streckung q_p und die Schiebung q_o der logarithmischen Abszisse zur Verfügung. Die formale Einführung von q_o und q_p führt rechnerisch zu einer "effektiven" Quencherkonzentration [Q]' *)

$$[Q]' = (10^{q_p \log Q + q_o}) \text{ mol/l} = 10^{q_o} [Q]^{q_p} \qquad \text{Gl. 5.18}$$

mit der Gl. 5.4 die Form erhält:

$$K_i = K_o(1-[Q]'_i V_o) \qquad \text{Gl. 5.19}$$

Die physikalische Deutung der Parameter q_o und q_p wird möglich, wenn man Gl. 5.19 so umformt, daß sie der Stern-Volmer-

*) Zur Darstellung der dimensionsbehafteten Konzentration [Q] auf der logarithmischen Abszisse zerlegt man [Q] in Zahlenwert und Einheit: [Q] = Q mol/l
Q führt in der Chemie die Bezeichnung Molenbruch.

Gleichung (Gl. 2.11) entspricht. Wegen der Proportionalität der Verhältnisse von Fluoreszenzquantenausbeuten und Kanallagen ist:

$$\frac{\phi_o}{\phi_i} = \frac{K_o}{K_i} = 1 + V_o 10^{q_o} Q_i^{q_p - 1} [Q]_i \qquad \text{Gl. 5.20}$$

Stellt man diese Gleichung der von Stern-Volmer gegenüber, dann ist die Stern-Volmer-Konstante

$$K_q = V_o 10^{q_o} Q_i^{q_p - 1} \qquad \text{Gl. 5.21}$$

d.h. K_q ist jetzt eine konzentrationsabhängige Quenchcharakteristik und ϕ_o/ϕ_i ist nicht mehr linear von der Quencherkonzentration abhängig, wie bei der Herleitung der Stern-Volmer-Gleichung vorausgestzt wurde.

K_q läßt sich zerlegen in $K'_q = V_o 10^{q_o}$ und $f_q = Q_i^{q_p - 1}$. Für den Fall, daß $q_p = 1$ ist, was Stern-Volmer voraussetzten, wird $f_q = 1$ und

$$K'_q = K_q = V_o 10^{q_o} \qquad \text{Gl. 5.22}$$

Somit ergibt sich aus q_o die Stern-Volmer-Konstante. Der zweite Faktor f_q ist konzentrationsabhängig und kann als "Effektivitätskoeffizient" der Quencherkonzentration gedeutet werden.

Diese allgemeinen Überlegungen schließen demnach nicht aus, daß bei der Anpassung von q_o und q_p an die experimentellen Daten $K_{e,i}$ sich für q_p ein Wert ≈ 1 ergeben könnte und somit Gl. 5.20 der Stern-Volmer-Gleichung äquivalent wäre. q_o und q_p erhält man aus den $K_{e,i}$, wenn die Minimalisierungsforderung $\min\{\bar{\Delta}\}$ erfüllt ist (s. 5.1). Sie sind im Anhang B in den Spalten 10 (q_o) und 11 (q_p) aufgeführt. Die damit aus Gl. 5.19 errechneten K_i finden sich in Spalte

8, Spalte 9 zeigt die zugehörigen $\bar{\Delta}$, Spalte 12 die K_q nach Gl. 5.6. Für alle rein chemischen Quencher liegen die $\bar{\Delta}$ innerhalb des zulässigen Bereiches ≤ 1; Gl. 5.19 beschreibt also das Verhalten aller untersuchten chemischen Quencher in allen Konzentrationsbereichen richtig.

Ein Mangel der Methode liegt darin, daß die Bestimmung von q_o und q_p mit der Minimalisierungsforderung $\min\{\bar{\Delta}\}$ für sehr schwache Quencher, sogenannte Verdünner, problematisch ist. Bei diesen Substanzen ist selbst bei hohen Konzentrationen die Verschiebung der Endkanallage, die mit dem Fehler ±1% behaftet ist, nur gering, mit der Konsequenz, daß q_o und q_p in weiten Grenzen schwanken dürfen, ohne die Grenzwertforderung $\bar{\Delta} \leq 1$ zu verletzen, wie Abb. 5.11 verdeutlicht.

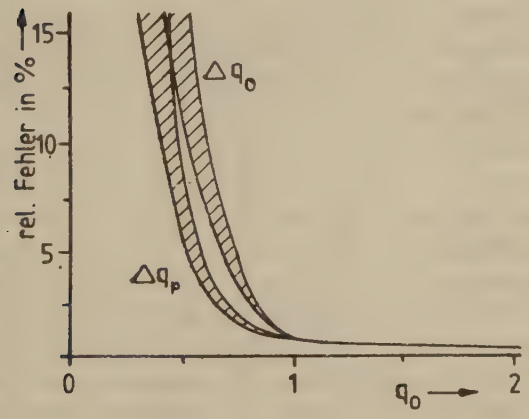


Abb. 5.11:
Mit der Minimalisierungsforderung $\bar{\Delta} \leq 1$ noch verträglicher, rel. Fehler von q_o und q_p in Abhängigkeit von q_o.
Schraffiert: Zusätzlicher Einfluß durch Meßfehler von V_M, dem Volumen der Meßprobe.

Hier kann man jedoch davon ausgehen, daß bei dem geringen Einfluß der Konzentration selbst, die Konzentrationsabhängigkeit der Quenchercharakteristiken vernachlässigbar ist. Für solche Substanzen kann daher $q_p \sim 1$ angenommen werden.

Zuverlässigere Aussagen für die Verdünner ließen sich erreichen, wenn mit experimentell gerade noch realisierbaren Konzentrationen eine große Zahl von Messungen ausgeführt wird, so daß die Endkanalverschiebung möglichst groß

Tabelle 5.1			1	2	3	4
	Nr.	Quencher	K_q	q_p	f_q	Fl. Sz.
Gruppe 1 mit $q_p \sim 1$	1	Acetonitril	∿0,05	∿1	∿0	DiPo
	2	n-Hexanol	∿0,2	∿1	∿0	DiPo
	3	Anisol	∿0,2	∿1	∿0	ToPo
	4	Butylgykol	∿0,2	∿1	∿0	DiPo
	5	Cyclohexan	∿0,25	∿1	∿0	ToPo
	6	Hexanol-(3)	∿0,25	∿1	∿0	ToPo
	7	Butylglykol	∿0,35	∿1	∿0	ToPo
	8	n-Hexanol	∿0,35	∿1	∿0	ToPo
	9	Cyclohexan	∿0,5	∿1	∿0	ToPo
	10	3-Hexen-1-ol-6	∿0,55	∿1	∿0	ToPo
Gruppe 2 mit $q_p < 1$	11	2-Chlortoluol	0,65	0,94	1,6-1,1	DiPo
	12	Capronsäure	0,74	0,75	6,6-1,2	DiPo
	13	Capronsäure	0,95	0,96	1,3-1,0	ToPo
	14	N-Hexylamin	1,09	0,86	2,9-1,1	ToPo
	15	Cyclo-hexen-3-carbonsäure	1,67	0,77	5,6-1,2	ToPo
	16	Cyclohexanon	2,61	0,63	16,8-1,3	ToPo
	17	Chlorbenzol	2,67	0,83	3,8-1,1	ToPo
	18	2-Methylhexanon	3,14	0,74	7,4-1,2	ToPo
	19	Capronaldehyd	3,15	0,89	2,3-1,1	ToPo
	20	2-Chlortoluol	4,27	0,79	5,0-1,2	ToPo
	21	Brombenzol	11,1	0,90	2,2-1,1	ToPo
	22	Bromtoluol	13,6	0,79	5,0-1,2	ToPo
Gruppe 3 mit $q_p > 1$	23	Hexin-1-ol-3	0,83	1,08	0,53-0,94	ToPo
	24	Bromhexan	1,72	1,10	0,47-0,93	ToPo
	25	Hexanon-2	1,89	1,03	0,79-0,98	DiPo
	26	Capronaldehyd	2,55	1,09	0,52-0,94	DiPo
	27	2-Chlorphenol	56	1,06	0,62-0,96	ToPo

Tab. 5.1: Stern-Volmer-Quenchkonstante K_q und Volumen-Effektivitätskoeffizient f_q (für die Quencherkonzentrationen $5 \cdot 10^{-4}$ und $5 \cdot 10^{-1}$ mol/l).

und die Grenzwertforderung für $\bar{\Delta}$ mit zunehmender Anzahl der Messungen n schärfer wird.

Tab. 5.1 faßt alle untersuchten chemischen Quencher in Gruppen zusammen:

Gruppe 1 mit $q_p \sim 1$
Gruppe 2 mit $q_p < 1$
Gruppe 3 mit $q_p > 1$

Die Verdünner (mit unsicheren q_p) sind Gruppe 1 zugeordnet. Alle Quencher der Gruppe 1 gehorchen der Stern-Volmer-Gleichung, die der Gruppen 2 und 3 nicht. Daraus ergibt sich das Bedürfnis, die Stern-Volmer-Gleichung zu modifizieren.

Wie schon w.o. gezeigt, kann man Gl. 5.21 so interpretieren, daß für Quencher mit $q_p \neq 1$ die Stern-Volmer-Konstante K_q durch den konzentrationsabhängigen Faktor $f_q = Q^{q_p - 1}$ zu ergänzen ist, womit man eine modifizierte Stern-Volmer-Gleichung erhält, der alle chemischen Quencher gehorchen:

$$\frac{\phi_o}{\phi_q} = 1 + K_q f_q [Q] \qquad \text{Gl. 5.23}$$

Die Abhängigkeit des Faktors f_q von der Konzentration ist in Abb. 5.12 dargestellt und in Tab. 5.1, Spalte 3 für die Konzentrationen $5 \cdot 10^{-4}$ und $5 \cdot 10^{-1}$ mol/l eingetragen. Spalte 1 der Tabelle enthält die sich nunmehr ergebenden Werte für die Stern-Volmer-Konstante K_q.

Für $q_p = 1$ geht die modifizierte Form in die ursprüngliche Stern-Volmer-Gleichung über. Letztere kann damit als Grenzgesetz für $[Q] \to 0$ und als gute Näherung für schwache Quencher angesehen werden. Zur Gruppe der schwachen Quencher gehören die nicht substituierten aromatischen, die gesättigten und ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe, sowie deren Alkohole, nicht hingegen die Aldehyde, Ketone, Säuren und halogenierten Kohlenwasserstoffe.

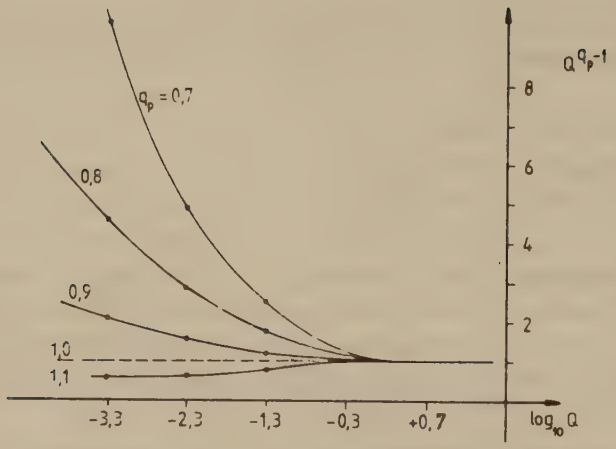


Abb. 5.12: Effektivitätskoeffizient f_q in Abhängigkeit von der Konzentration, mit q_p als Parameter.

5.3 Abschließende Betrachtungen

Die in Kap. 4 beschriebenen Untersuchungen über Faktoren, die die Form von LS-β-Energiespektren beeinflussen, beschränkten sich auf ungequenchte Spektren. Die Ergebnisse lassen sich kurz wie folgt zusammenfassen:

1. Die auffällige Verzerrung von LS-Spektren im Vergleich zu Magnetspektren wird durch die Meßgeometrie verursacht. Ihre Wirkung kann durch die Raumwinkelverteilung erfaßt werden.

2. Die Energieauflösung der Meßapparatur führt zu der bekannten statistischen Linienverbreiterung, die aber zur Verzerrung nichts beiträgt, sondern nur eine geringfügige Einkürzung des Spektrums zur Folge hat.

Es blieb zu prüfen, ob Quenching, dessen Wirkung sich vor allem in einer Spektreneinkürzung, also in einer Formveränderung, äußert, noch einen zusätzlichen Beitrag zur Formverzerrung leistet oder nicht, d.h. ob jeder Impuls unabhängig von der absoluten Impulshöhe um den gleichen Faktor eingekürzt wird oder ob eine Abhängigkeit feststellbar ist. Die Überprüfung kann durch Formvergleich verschieden stark gequenchter Spektren erfolgen. Das soll im folgenden näher ausgeführt werden.

Aus der Eichung erhält man K_{end}, die der maximalen β-Energie zugeordnete Kanalnummer. Entsprechend der Quenchstärke wird K_{end} zu niedrigeren Kanalnummern verschoben. Normiert man die gequenchten Spektren so, daß K_{end} und das Wahrscheinlichkeitsmaximum der Energieverteilung w_{max} für alle Spektren gleich sind, dann lassen sich Formunterschiede an willkürlich gewählten Vergleichsmarken ablesen, die Abb. 5.13 verdeutlicht.

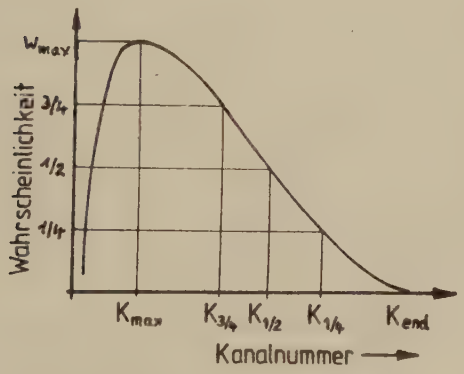


Abb. 5.13:
Vergleichsmarken zur Überprüfung der Spektrenverzerrung durch Quenching

Die eingezeichneten Marken sind die Kanalnummern mit jeweils 1/1, 3/4, 1/2 und 1/4 von w_{max}. Hat Quenching die Spektrenform nicht verändert, dann müssen K_{max}, $K_{3/4}$, $K_{1/2}$, $K_{1/4}$, oder beliebige andere Vergleichsmarken, für alle Spektren übereinstimmen. Da K_{max} und gelegentlich auch $K_{3/4}$ bei starkem Quenching bereits im Bereich des Schwelleneinflusses

liegen, wurden $K_{1/2}$ und $K_{1/4}$ als Vergleichsmarken verwendet. Bei keinem der untersuchten Quencher war eine Formveränderung der Spektren durch Quenching zu beobachten.

Damit war das gesteckte Ziel erreicht: Alle auf die Form von LS-β-Energiespektren einwirkenden Faktoren sind quantitativ erfaßt. Man hat nunmehr die Möglichkeit, von der theoretischen Form des β-Energiespektrums ausgehend, das gequenchte Flüssigszintillationspektrum vorauszuberechnen. Für einen beliebigen Quencher beliebiger Konzentration ist das Ergebnis einer solchen Rechnung in Abb. 5.14 (für $10^{-1,3}$ mol/l Bromhexan) veranschaulicht. Die Übereinstimmung zwischen vorausberechnetem und experimentellem Spektrum ist gut, wenn man vom Bereich in der Nähe der elektronischen Schwellen absieht.

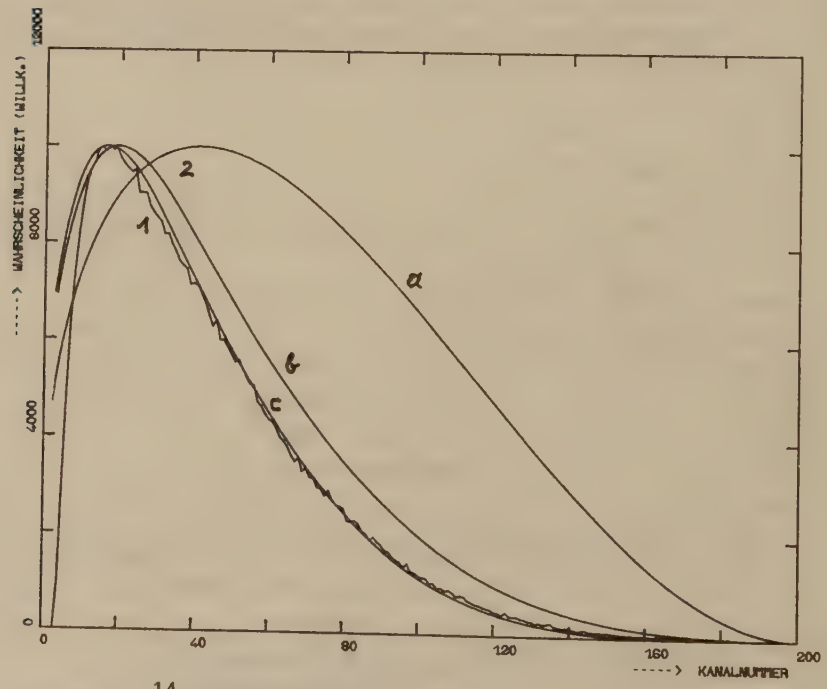


Abb. 5.14: ^{14}C-β-Energiespektren
1 Experimentelles LS-Spektrum gequencht durch $10^{-1,3}$ mol/l Bromhexan
2 a theoretisches Spektrum
b nach Gauß- und Raumwinkelfaltung
c nach Berücksichtigung des Quenching

6. Zusammenfassende Diskussion

Zur Beschreibung des chemischen Quenching wird i.a. die Stern-Volmer-Gleichung verwendet, die die Wirkung des Quenchers als lineare Funktion der absoluten Quencherkonzentration darstellt.

In Kap. 5 werden ausgehend von zwei Modellvorstellungen neue Beziehungen für das Quenching entwickelt, die über den Gültigkeitsbereich der Stern-Volmer-Gleichung hinausreichen.

Modell A geht aus von den gültigen theoretischen Vorstellungen für den Energiefluß in einem LS-System. Die aus dem Modell abgeleitete Beziehung beschreibt die Quencherwirkung, analog zur Stern-Volmer-Gleichung, in Abhängigkeit von der Quencherkonzentration, allerdings erweist es sich als notwendig, die absolute durch eine "effektive" Konzentration zu ersetzen. Diese Gleichung ist für größere Konzentrationsbereiche geeignet, als die von Stern-Volmer, versagt jedoch für sehr hohe Quencherkonzentrationen. Da in der praktischen Anwendung der LS-Meßmethode solch hohe Konzentrationen nur selten auftreten, ist die Gleichung für die Belange der Praxis geeignet. Sie gestattet eine Rangfolge der Quencher, geordnet nach ihrer Quenchstärke, aufzustellen, die der von anderen Autoren unter Anwendung der Stern-Volmer-Gleichung gefundenen entspricht.

Man gelangt zum verbesserten Modell B, wenn man annimmt, daß nicht die Konzentration, sondern der Volumenanteil des Quenchers im System die für das Quenching maßgebende Größe ist. Die hieraus abgeleitete Gleichung macht für mittelstarke und starke Quencher bei allen Konzentrationen zutreffende Voraussagen. Diese Gleichung läßt sich in eine Form bringen, die den direkten Vergleich mit der Stern-Volmer-Gleichung gestattet, deren Modifizierung sich hierbei als notwendig erweist. Die Modifizierung besteht darin,

daß zusätzlich zur Stern-Volmer'schen Quenchkonstante K_q eine weitere, konzentrationsabhängige Konstante f_q eingeführt wird. Diese ist als Effektivitätskoeffizient der Konzentration bezeichnet worden.

Es sind jedoch auch andere Interpretationen von f_q möglich. Ordnet man in Gl. 5.21 f_q nicht der Konzentration sondern der Quenchkonstante K_q zu, dann kann man $f_q K_q$ (Dimension l/mol) auch als effektives Quenchervolumen auffassen, wobei f_q der Volumen-Effektivitätskoeffizient ist. Erinnert man sich, daß $K_q = \tau_M k_{diff}$ (s. Gl. 2.16) ist, oder daß der Energietransfer überwiegend über eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung nach der, die Molekülentfernung r enthaltenden, Förster-Beziehung (s. Gl. 2.8) abläuft, sind weitere Möglichkeiten für die Deutung von f_q gegeben, z.B. als Stoßquerschnitt. Wahrscheinlich faßt f_q mehrere solcher Effektivitätskoeffizienten zusammen und müßte dann komplexer dargestellt werden, als hier geschehen.

Die Modifizierung bedeutet eine Generalisierung der Stern-Volmer-Gleichung, wobei die ursprüngliche Gleichung den Rang eines Grenzgesetzes für $[Q] \to 0$ hat und sich für Verdünner und schwache Quencher als hinreichend genau erweist.

Das Verhalten derjenigen Quencher, die neben chemischem auch Farb-Quenching zeigen, ist durch keines der beiden Modelle erfaßbar. Für solche Quencher war zu erwarten, daß zusätzlich zur chemischen Quencherkonstante aus dem Lambert-Beerschen Gesetz ein optischer Quenchfaktor herleitbar sei und diese beiden Faktoren dann gemeinsam die Beschreibung der experimentellen Befunde ermöglichen. Dies gelingt jedoch nicht. Gründe hierfür lassen sich aus dem spärlichen Versuchsmaterial nicht erkennen.

Von Interesse dürfte noch die Feststellung sein, daß bei Quenchern, die mit beiden Flüssigszintillatoren untersucht wurden, jeweils die im polaren DiPo gelösten die kleinere

Stern-Volmer-Quenchkonstante aufweisen. Während für die meisten Substanzen der Unterschied nicht groß ist, ist er für 2-Chlortoluol auffallend. Es sollte untersucht werden, ob dies generell für halogensubstituierte Kohlenwasserstoffe gilt.

LS-Spektrometer registrieren ß-Energiespektren, deren Form auffällige Unterschiede gegenüber solchen Spektren aufweist, die man mit Magnetspektrometern erhält und die ihrerseits mit der Theorie konsistent sind. In Kap. 4 wird gezeigt, daß für diese Formverzerrung vor allem die unterschiedliche statistische Wertigkeit der Szintillationsorte innerhalb der Küvette verantwortlich ist. Diese Wertigkeit wird in der Raumwinkelverteilung erfaßt. Die infolge des schlechten Auflösungsvermögens von LS-Apparaturen erhebliche statistische Linienverbreiterung hat geringe einkürzende Wirkung auf die Spektren, trägt aber, ebenso wie Quenching, nichts zur Formverzerrung bei.

Diese beiden Faktoren verringern die Effizienz der LS-Methode. Zwar gilt für die Absorption der Energie der ß-Teilchen durch den Flüssigszintillator 4π-Geometrie, die erzeugte Lichtintensität kann i.a. jedoch nur zu 1/4 bis 1/2 ausgenutzt werden.

Linienverbreiterung und Raumwinkelverteilung wirken auch auf das für die LS-Methode geeignete Eichverfahren zur Kalibrierung der Energie-Kanallage mit Hilfe des Comptonspektrums extern angeordneter γ-Strahler ein. Mit der Lage der γ-Quelle relativ zur Küvette verändert sich die Steigung der Eichgeraden. Die Güte der Eichung wird allerdings nicht vermindert, wenn die Position der γ-Quelle innerhalb einer Versuchsreihe beibehalten wird, beim Vergleich von Meßergebnissen mit unterschiedlicher γ-Quellenlage muß jedoch dieser Einfluß berücksichtigt werden.

Die quantitative Erfassung aller Faktoren die Formveränderungen des LS-ß-Energiespektrums herbeiführen, ermöglicht

es am gequenchten Spektrum diese Formveränderungen durch Rechnung zu beseitigen und zu einem Spektrum zu gelangen, das direkt mit den Voraussagen der Theorie verglichen werden kann. Obwohl hier nur das ^{14}C-Spektrum untersucht wurde, ist zu erwarten, daß für andere energiearme β-Strahler, wie ^{32}P, ^{3}H und vielleicht auch ^{187}Re, ähnliche Ergebnisse zu erhalten sind.

Literaturverzeichnis

1) M. Ageno, M. Chiozotto u. R. Querzoli
Phys. Rev. 79 (1950) 720

2) F.N. Hayes, E.C. Anderson u. W.H. Langham
Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy,
Genf 1955

3) F.N. Hayes, B.S. Rogers u. W.H. Langham
Nucleonics 14, Nr. 3 (1956) 48

4) F.E.L. ten Haaf
Liquid Scint. Counting 2 (1972) 39

5) J.B. Birks
The Theorie a. Pract. of Scint. Counting, Pergamon
Press, Oxford (1964)

6) J. Dermitzel u. M. Rösseler
Isotopenpraxis 11/12 (1974) 399

7) E.T. Bush
Anal. Chem. 35 (1963) 1024

8) H.H. Ross
Anal. Chem. 37 (1965) 621

9) E.T. Bush
Intern. Journ. of Appl. Radiations and Isotopes
Vol. 19 (1968) 447

10) D.L. Horrocks
Intern. Journ. of Appl. Radiations and Isotopes
Vol. 26 (1975) 243

11) M.P. Neary a. A.L. Budd
MIT Conf. an Current Status of Liquid Scint. Counting
Grune & Watson, N.Y. (1969)

12) N. Kaczmarczyk
Scintillators a. Liqu. Scint. Counting,
Academic Press, London/New York (1971) 977

13) H. v. Buttlar
Einführung in die Grundlagen der Kernphysik
Akad. Verlagsges. Frankfurt (1964) 380

14) G. Källein
Elementary Particle Physics
Addison-Wesley Publ. Comp. (1964) 365

15) H. Bucka
Atomkerne u. Elementarteilchen
de Gruyter, Berlin (1973) 396

16) D. Kamke
Einführung in die Kernphysik
Vlg. Brockmeyer, Bochum (1975) 244

17) H. Kallmann a. M. Furst
Nucleonics 8, Nr. 3 (1951) 33

18) F.N. Hayes, D.G. Ott, V.N. Kerr a. B.S. Rogers
Nucleonics 13, Nr. 12 (1955) 38

19) F.D. Brooks
Organic scintillators
Progr. Nucl. Phys. 5 (1956) 252

20) S.R. Sandler, S. Loshaek, E. Broderick a. P. Bernstein
Nucleonics 18, Nr. 9 (1960) 102

21) F.N. Hayes, D.G. Ott a. V.N. Kerr
Nucleonics 14, Nr. 1 (1956) 42

22) D.L. Horrocks
J. Chem. Phys. 52 (1970) 1566

23) H. Güsten, P. Schuster u. W. Seitz
J. Phys. Chem. 82, Nr. 4 (1978) 459

24) T. Mayer-Kuckuk
Atomphysik Teubner-Vlg. (1977) 171

25) R.K. Swank a. W.L. Buck
Rev. Scint. Instr. 26 (1955) 15

26) H. Kallmann a. G.J. Bruckner
Phys. Rev. 108 (1957) 1122

27) J.B. Birks
IRE Trans. Nucl. Sc. 7/2-3 (1960) 2

28) A. Henglein, W. Schnabel u. J. Wanderburg
Einführung in die Strahlenchemie, Vlg. Chemie (1969)

29) R.J. Watts a. S.J. Strickler
J. Chem. Phys. 44 (1966) 2434

30) W. Siebrand
Cambridge University Press (1967) 31

31) G.L. Powell
J. Chem. Phys. 47 - 1 (1967) 95

32) M.A. El-Bayoumi, J.P. Dalle a. M.F. O' Dweyer
J. of. Luminescence, 1,2 (1970) 716

33) Th. Förster
Fluoreszenz org. Verbindungen
Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen (1951)

34) Th. Förster
Disc. Faraday Soc. 27 (1956) 7

35) R.E. Kellog
J. of. Luminescence 1,2 (1970) 435

36) B. Stevens a. E. Hutton
Nature 186 (1960) 1045

37) H. Lami a. G. Laustriat
J. Chem. Phys. 48 (1968) 1832

38) A.K. Chandra a. E.C. Lim
J. Chem. Phys. 48 (1968) 2589

39) W. Klöpfer u. W. Liptay
Z. Naturf. 25 A (1970) 1091

40) I.Z. Steinberg a. E. Katchalski
J. Chem. Phys. 48, 8 (1968) 2404

41) B. Sveshnikoff
Acta Physiochim. URSS (1937) 755

42) A.H. Alwattar, M.D. Lumb a. J.B. Birks
Organ. Molecular Photophysics Vol. I (1973) 453

43) J.B. Birks, J.M. de C. Conte a. G. Walker
IRE Transact. on Nucl. Sc. Nr. 13 (1966) 148

44) J.B. Birks
Phys. Letters 24A (1967) 479

45) J.B. Birks
Proc. Roy. Soc. A 363 (1968) 85

46) J.B. Birks
Photophysik of Arom. Molec. (1970 a,b,c) 378,499,591
Wiley-Interesc., London

47) I. Berlmann
Handbook of Fluoresc. Spectra of Arom. Molec. (1971) 58

48) J.B. Birks
J. of Luminesc. 1,2 (1970) 154

49) Th. Förster u. K. Kasper
Z. Elektrochem. 59 (1955) 976

50) Z. Polacki u. J. Kilarska
Acta Phys. Pol. 47 A (1957) 697

51) O. Stern u. M. Volmer
Phys. Z. 20 (1919) 183

52) M.D. Lumb
Luminesc. Spectrosc. (1978) 93
Academic Press, New York

53) C.G. Bell a. F.N. Hayes
Liquid Scint. Counting, Pergamon Press, Oxford (1958)

54) D. Butterfield a. R.J. Mc. Donald
Intern. Jour. of Applied Radiation
and Isotopes 23 (1972) 249

55) B. Bußmann u. H.J. Cichon
Graduierungsarbeit an der F.H. Bochum
(nicht veröffentlicht)

56) J.B. Birks a. J.B. Aladekomo
Photochem. Photobiol. 2 (1963) 415

57) T. Cless-Bernert,K.E. Duftschmied u. H. Vonach
Nukleonik Nr. 4 (1962) 162

58) L. Keszthelyi et. al.
Nucl. Instr. Meth. 10 (3), (1961) 193

59) G.A. Brinkmann
Diss. Amsterdam (1961) 56

60) J.R. Patt
System. of the Electr. Spectra of Conjug. Molecules
Wiley, New York (1964)

61) W. Weimann
Graduierungsarbeit R.H. Bochum (1980)
(nicht veröffentlicht)

62) B. Henry a. W. Siebrand
Radiationless Transitions, Organ. Molec. Photophys.
Vol. I, Wiley-Interscience, London (1974) 153

63) J.B. Birks a. K.N. Kuchela
Proc. Phys. Soc. 77 (1961) 1083

64) D.L. Dexter
J. Chem. Phys. 21 (1953) 836

65) E. Heilbronner u. H. Bock
Das HMO-Modell u. s. Anwendung, Veg. Chemie (1968) 76

66) G. Briegler, G. Betz u. W. Herbe
Z. Phys. Chemie 64 (1969) 85

67) J.J. Leventhal a. L. Friedman
J. Chem. Phys. 48 (1968) 1559

Anhang A

Zur rechnerischen Ermittlung der Raumwinkelverteilung

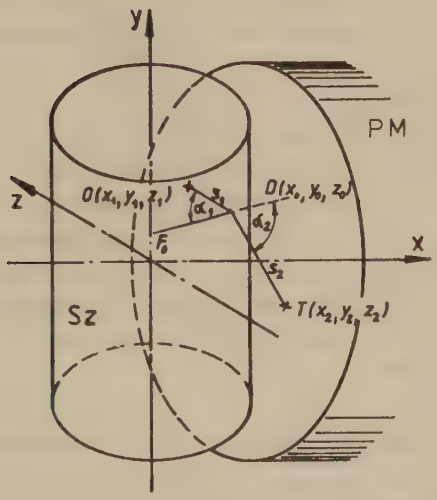


Abb. A.1:
Strahlengang vom Ort O zur Photokathode

Vom Szintillationsort O (s. Abb. A.1) im Szintillator Sz wird Licht in den vollen Raumwinkel Ω_v ausgestrahlt. Das zur Photokathode PM gelangende Licht stammt aus dem Teilraumwinkelbereich $\Delta\Omega(O)_d$, der sich über eine numerische Integration unter Benutzung der Gesetze der geometrischen Optik errechnen läßt:

i Beim Durchtritt durch die Küvettenwand werden die vom Szintillationsort $O(x_1, y_1, z_1)$ ausgehenden Strahlen gebrochen und parallelverschoben. Die Parallelverschiebung wird wegen des geringen Unterschiedes der Brechungsindizes von Glas und Szintillator (für beide ist $n \approx 1{,}5$) vernachlässigt.

ii Wegen der Isotropie des Szintillators liegen ungebrochener und gebrochener Strahl in einer Ebene.

iii Überschreitet α_1 (s. Skizze) den Grenzwinkel der Totalreflexion, wird der Strahl totalreflektiert. Der weitere Verlauf totalreflektierter Strahlen wird in der Rechnung nicht weiter verfolgt. Sie gelangen zum größten Teil an die Wände des Probenwechslers und werden dort z.Tl. in Richtung Photokathode reflektiert (s. 3.3).

Hier interessieren nur Strahlen, die die Photokathode direkt erreichen. Sie liegen innerhalb eines Kegels (bei Auftreten von Totalreflextion innerhalb zweier Kegel) mit der Spitze in $O(x_1,y_1,z_1)$ und einer (zwei) Basisfläche(n) auf der Küvettenaußenwand, die gleich der Menge aller Durchtrittspunkte $D(x_o,y_o,z_o)$ ist (sind). Durch die ebenen Begrenzungsflächen der zylindrischen Küvette kann kein Licht direkt zur Photokathode gelangen.

Projiziert man o.a. Basisfläche(n) auf die Einheitskugel mit dem Mittelpunkt $O(x_1,y_1,z_1)$ dann ist die Projektion der gesuchte Raumwinkelbereich $\Delta\Omega(O)_d$.

Es wurden kartesische Koordinaten mit dem Ursprung im Zentrum der Küvette gewählt. Trotz der Zylinderform der Küvette bringen Zylinder-Koordinaten keinen Rechenvorteil, weil die Photokathoden tangential am Küvettenzylinder anliegen.

Infolge der sich ergebenden Symmetrie genügt ein Gitternetz in 2 Oktanten für die Ortspunkte der Szintillationen.

Für jeden Gitterpunkt in den Oktanten I und II wird in der y-Ebene (s. Abb. A.2) der Winkelbereich α ermittelt. Er wird eingegrenzt durch die beiden Strahlen, die gerade den "oberen" und den "unteren" Rand der Photokathode berühren. Ein evtl. auftretender Totalreflexionsbereich α_o wird ebenfalls errechnet.

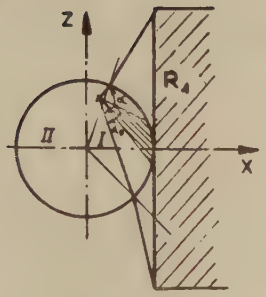


Abb. A.2: Strahlengang in den y-Ebenen

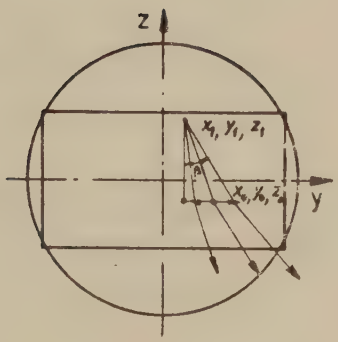


Abb. A.3: Strahlengang nach Durchtritt durch die Küvettenwand

Der Winkelbereich α (abzüglich α_o) wird inkrementiert. Zu jedem Inkrement $\Delta\alpha$ wird ein Winkel β bei konstant gehaltenen x_o, z_o so lange variiert, bis der gebrochene Strahl entweder den Rand der Photokathode trifft oder Totalreflexion auftritt (s. Abb. A.3).

Das Brechungsgesetz

$$n \sin\alpha_1 = \sin\alpha_2$$

führt zu

$$D1\ [(x_o-x_2)^2+(y_o-y_2)^2+(z_o-z_2)^2]-(D_2+z_o z_2)^2 = C \quad \text{Gl. A.1}$$

mit

$$D_1 = x_2^2(1-n^2\sin^2\alpha_1)$$

$$D_2 = x_o x_2 - x_2^2$$

Aus der Koplanarität von $\vec{s}_1$ und $\vec{s}_2$ erhält man die Determinante

$$\begin{vmatrix} -x_o & x_1-x_o & x_2-x_o \\ 0 & y_1-y_o & y_2-y_o \\ -z_o & z_1-z_o & z_2-z_o \end{vmatrix} = 0$$

und daraus die Beziehung

$$y_2 = y_o - D_3 \, (R_1 z_o - x_o z_2) \qquad \text{Gl. A.2}$$

mit

$$D_3 = \frac{y_1-y_o}{x_o z_1 - x_1 z_o}$$

Dies in Gl. A.1 eingesetzt (um y_2 zu eliminieren) ergibt eine quadratische Gleichung für z_2

$$z_2 = P \pm \sqrt{P^2-Q} \qquad \text{Gl. A.3}$$

mit

$$P = \frac{D_5}{2\,D_4}$$

$$Q = \frac{D_6}{D_4}$$

$$D_4 = D_1 D_3^{\,2} x_o^{\,2} + D_1 - z_o^{\,2}$$

$$D_5 = D_1 D_3^{\,2} x_o R_1 + D_1 D_2$$

$$D_6 = D_1 z_o^{\,2} (D_3^{\,2} R_1^{\,2} + 1) + D_1 (x_o - R_1^{\,2} (x_o - R_1)^2$$

Für einen vorgegebenen ß-Wert und somit Kenntnis des Durchtrittspunktes $D(x_o, y_o, z_o)$ läßt sich aus Gl. A.2 und A.3 der "Durchstoßpunkt" des Strahles $T(x_2, y_2, z_2)$ durch die Ebene der Photokathode errechnen, wenn das Vorzeichen des Radikanden in Gl. 2 richtig gewählt ist. Hierfür kann man folgendes Prüfkriterium verwenden:

In den Projektionen des Strahlenganges in allen 3 Hauptebenen muß die Normale im Brechungspunkt geschnitten werden, d.h. die Steigungen von ungebrochenem und gebrochenem Strahl

bezüglich der Normalen müssen gleiche Vorzeichen haben.

a) in der x-z-Ebene:
Die Steigung von $\vec{s}_1$ bzw. $\vec{s}_2$ bezüglich der x-Achse

$$m_1 = \frac{z_o - z_1}{x_o - x_1} \quad \text{bzw.} \quad m_2 = \frac{z_2 - z_o}{x_2 - x_o}$$

gehen bei Drehung der x-Achse um α_d (der Winkel zwischen r_o und x-Achse, $\tan\alpha_d = z_o/x_o$) mit den bekannten Transformationsgleichungen über in:

$$m_1 = x_1 \sin\alpha_d + z_1 \cos\alpha_d \quad \text{bzw.} \quad m_2 = x_2 \sin\alpha_d + z_2 \cos\alpha_d$$

Die Vorzeichen von m_1 und m_2 müssen gleich sein.

b) Für die y-z-Ebene, bzw. x-y-Ebene ergeben sich die Bedingungen:

$$\text{sign}(y_o - y_1) = \text{sign}(y_2 - y_o)$$

bzw.

$$\text{sign}(-y_1\cos\alpha_d - z_1\sin\alpha_d - x_2) = \text{sign}(x_2\cos\alpha_d + z_2\sin\alpha_d - x_2)$$

Da β vorerst nicht bekannt ist, errechnet man hierfür zuerst eine obere Grenze: Man erhält sie aus der Bedingung, daß $\sphericalangle s_1, r_o = \alpha_o$ sein muß.

Mit einem Iterationsverfahren findet man schließlich $C \leq \beta \leq \beta_{max}$, wobei $\vec{s}_2$ entweder den Rand der Photokathode streift oder diese trifft (Totalreflexionsgrenze).

Die Integration nach der Trapezregel liefert

$$\Delta\Omega(O)_d = \sum_1^i \Delta\alpha \sin\beta_i$$

Diese werden ihrem Werte entsprechend Klassen zugeordnet und

ihre Häufigkeit registriert. Man erhält so die Häufigkeits-verteilung bezüglich einer Photokathode.

Das Verfahren wird für die zweite Photokathode wiederholt und die Häufigkeiten zur "Raumwinkelverteilung" addiert.

Anhang B

Tabellarische Zusammenstellung der wichtigsten Meß- und Rechendaten zu den Quenchuntersuchungen

Legende

Neben den Namen ist für flüssige Quencher das Molvolumer V_o (Molmasse/spezifisches Gewicht, Dimension ml/mol) in Klammer gesetzt. Quencher, die auch optisch quenchen, sind durch den Hinweis F.Q. gekennzeichnet.

Spalte 1	[Q]	Quencherkonzentration in mol/l
Spalte 2	$K_{e,i}$	Durch Eichmessung ermittelte Endkanalnummer des gequenchten Spektrums

Modell A

Spalte 3	K_i	Aus Modell A errechnete Endkanalnummer des gequenchten Spektrums
Spalte 4	$\bar{\Delta}$	mittlere Abweichung zwischen K_i und $K_{e,i}$ nach Gl. 5.11
Spalte 5	q	spezifische Quenchkonstante in l/mol
Spalte 6	p	Exponent der "effektiven" Konzentration
Spalte 7	$[Q]_L$	Löschkonzentration in ml/Probenvolumen (20 ml)

Modell B

Spalte 8	K_i	Aus Modell B errechnete Endkanalnummer des gequenchten Spektrums
Spalte 9	$\bar{\Delta}$	mittlere Abweichung zwischen K_i und $K_{e,i}$ nach Gl. 5.11
Spalte 10	q_o	Anpassungsparameter (Schiebung der Abszisse)
Spalte 11	q_p	Anpassungsparameter (Streckung der Abszisse)
Spalte 12	K_q	Stern-Volmer-Quenchkonstante in l/mol

Flüssigszintillator ToPo				Modell A					Modell B				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nr.	Substanz (V_o)	[Q]	$K_{e,i}$	K_i	$\bar{\Delta}$	q	p	$[Q]_L$	K_i	$\bar{\Delta}$	q_o	q_p	K_q
3	Anisol (109,23)	$5\cdot10^{-4}$ $5\cdot10^{-3}$ $5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-1}$	199,9 198,3 198,5 183,3	200,0 199,8 198,2 182,5	0,34	0,18	1,00	33,2	200,0 199,8 198,3 183,3	0,26	0,29	1,03	0,19
5	Cyclohexan (101,27)	$5\cdot10^{-4}$ $5\cdot10^{-3}$ $5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-1}$	198,5 201,0 196,9 177,4	200,0 199,7 197,2 176,3	0,57	0,23	0,92	20,9	200,0 199,7 197,2 177,3	0,50	0,30	0,95	0,25
6	Hexanol-(3) (124,88)	$5\cdot10^{-4}$ $5\cdot10^{-3}$ $5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-1}$	199,8 196,5 194,6 173,0	199,7 198,5 193,6 172,0	0,62	0,22	0,64	-	199,8 199,1 194,8 173,0	0,65	-0,08	0,76	0,27
7	Butylglykol (131,15)	$5\cdot10^{-4}$ $5\cdot10^{-3}$ $5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-1}$	199,3 197,4 195,4 165,0	199,5 198,0 191,5 164,1	1,04	0,28	0,63	30,9	199,6 198,3 191,8 165,3	1,03	-0,12	0,69	0,34
8	n-Hexanol (125,33)	$5\cdot10^{-4}$ $5\cdot10^{-3}$ $5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-1}$	198,4 197,0 193,7 165,3	199,7 198,6 192,9 163,9	0,66	0,29	0,70	49,5	199,8 198,7 193,0 165,4	0,59	0,04	0,76	0,36
9	Cyclohexen (101,17)	$5\cdot10^{-4}$ $5\cdot10^{-3}$ $5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-1}$	199,5 199,8 193,8 158,3	199,9 199,2 194,0 156,5	0,49	0,39	0,86	8,6	199,9 199,3 193,9 158,3	0,17	0,57	0,93	0,50

Flüssigszintillator ToPo				Modell A					Modell B				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nr.	Substanz(V_o)	[Q]	$K_{e,i}$	K_i	$\overline{\Delta}$	q	p	$[Q]_L$	K_i	$\overline{\Delta}$	q_p	q_p	K_q
10	3-Hexen-1-ol-6 (118,14)	$5\cdot10^{-4}$ $5\cdot10^{-3}$ $5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-1}$	198,7 196,0 195,6 157,3	199,9 199,4 194,7 155,0	1,08	0,43	0,93	8,3	199,9 199,5 195,0 157,3	0,94	0,70	1,02	0,55
13	Capronsäure (124,9)	$5\cdot10^{-4}$ $5\cdot10^{-3}$ $5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-1}$	199,2 201,1 189,6 134,6	199,8 198,6 190,2 131,1	1,09	0,62	0,85	5,6	199,9 198,9 190,0 134,5	0,58	0,82	0,97	0,95
14	N-Hexylamin (132,62)	$5\cdot10^{-4}$ $5\cdot10^{-3}$ $5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-1}$	200,6 198,4 184,4 124,6	199,5 197,1 185,0 121,2	1,01	0,65	0,72	6,4	199,7 197,7 184,6 124,9	0,28	0,68	0,86	1,09
15	Cyclo-hexen-3-carbon-säure (117,91)	$5\cdot10^{-4}$ $5\cdot10^{-3}$ $5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-1}$	199,5 196,9 185,5 126,9						199,7 197,8 185,2 126,8	0,62	0,79	0,86	1,67
16	Cyclohexanon (103,69)	$5\cdot10^{-4}$ $5\cdot10^{-3}$ $5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-1}$	196,2 185,9 140,7 75,0	191,7 179,3 148,2 70,7	2,95	0,85	0,40	3,7	195,6 182,7 142,8 74,1	0,98	0,77	0,63	2,61
17	Chlorbenzol (102,33)	$5\cdot10^{-4}$ $5\cdot10^{-3}$ $5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-1}$	197,2 197,1 163,2 80,8	197,6 191,1 167,0 77,0	2,06	0,91	0,57	2,7	199,0 193,6 163,9 80,7	0,99	1,12	0,83	2,67

Flüssigszintillator ToPo				Modell A					Modell B				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nr.	Substanz (V_o)	[Q]	$K_{e,i}$	K_i	$\bar{\Delta}$	q	p	$[Q]_L$	K_i	$\bar{\Delta}$	q_o	q_p	K_q
18	2-Methylhexanon (138,98)	$5\cdot10^{-4}$ $5\cdot10^{-3}$ $5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-1}$	197,6 189,7 148,3 69,4	194,5 184,0 153,4 64,3	2,43	0,94	0,46	3,8	197,7 188,1 148,7 69,4	0,42	0,91	0,74	3,14
19	Capronaldehyd (122,15)	$5\cdot10^{-4}$ $5\cdot10^{-3}$ $5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-1}$	198,3 196,7 164,0 74,5	198,0 191,9 167,4 69,5	2,32	0,99	0,60	2,8	199,3 194,6 164,4 74,5	0,60	1,22	0,89	3,15
20	2-Chlortoluol (117,21)	$5\cdot10^{-4}$ $5\cdot10^{-3}$ $5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-1}$	197,9 189,9 141,3 58,1	193,6 181,8 148,3 53,0	3,16	1,01	0,45	2,6	197,9 187,8 142,8 57,8	0,67	1,20	0,79	4,27
21	Brombenzol (105,38)	$5\cdot10^{-4}$ $5\cdot10^{-3}$ $5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-1}$	200,9 184,2 113,7 28,7	188,8 171,9 129,2 21,5	6,06	1,18	0,40	1,5	197,6 182,6 113,9 28,7	0,92	1,85	0,90	11,1
22	4-Bromtoluol (122,65)	$5\cdot10^{-4}$ $5\cdot10^{-3}$ $5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-1}$	193,0 165,0 88,9 21,4	178,4 155,6 108,6 12,0	6,97	1,17	0,31	1,6	193,5 165,7 87,9 22,6	0,46	1,69	0,79	13,6
23	Hexin-1-ol-3 (111,53)	$5\cdot10^{-4}$ $5\cdot10^{-3}$ $5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-1}$	200,9 199,5 193,8 144,0	199,9 199,3 193,8 140,9	0,80	0,58	0,98	4,8	200,0 199,5 193,8 144,0	0,22	1,01	1,08	0,83

FLÜSSIGSZINTILLATOR ToPo				MODELL A					MODELL B				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nr.	Substanz (V_o)	[Q]	$K_{e,i}$	K_i	$\bar{\Delta}$	q	p	$[Q]_L$	K_i	$\bar{\Delta}$	q_o	q_p	K_q
24	Bromhexan (141,09)	$5\cdot10^{-4}$ $5\cdot10^{-3}$ $5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-1}$	198,8 198,3 188,1 110,9	199,8 198,5 188,0 105,3	1,42	0,88	0,90	3,9	199,9 199,0 188,0 110,9	0,32	1,26	1,10	1,72
27	2-Chlorphenol (102,03)	$5\cdot10^{-4}$ $5\cdot10^{-3}$ $5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-1}$	198,0 171,3 60,8 7,2	175,3 149,9 98,2 6,7	12,7	1,28	0,31	0,96	196,7 167,2 60,9 7,2	1,06	2,85	1,07	56
28	N,N-Diäthylanilin (160,47) F.Q.	$5\cdot10^{-4}$ $5\cdot10^{-3}$ $5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-1}$	186,0 138,5 57,9 43,1	159,7 134,4 93,1 25,9	11,8	1,01	0,21	3,7	177,4 136,0 73,1 27,0	5,97	1,04	0,57	9,53
29	Pyren (fest) F.Q.	$5\cdot10^{-4}$ $5\cdot10^{-3}$ $5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-1}$	159,4 149,9 64,8 24,6	158,6 131,7 87,2 13,8	7,71	1,08	0,22	-	172,1 132,2 76,7 32,8	6,50	0,71	0,5	7,2

Flüssigszintillator DiPo				Modell A					Modell B				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nr.	Substanz (V_o)	[Q]	$K_{e,i}$	K_i	$\bar{\Delta}$	q	p	$[Q]_L$	K_i	$\bar{\Delta}$	q_o	q_p	K_q
1	Acetonitril (52,63)	$5\cdot10^{-4}$ $5\cdot10^{-3}$ $5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-1}$	209,9 199,6 199,5 194,1	200,0 199,0 199,5 195,5	0,42	0,04	0,97	52	200,0 199,9 199,4 194,9	0.49	0,07	0,97	0,05
4	Butylglykol (131,15)	$5\cdot10^{-4}$ $5\cdot10^{-3}$ $5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-1}$	201,2 201,3 199,6 179,0	200,0 198,8 197,8 177,9	0,73	0,22	1,00	29,4	200,0 199,7 197,6 179,5	0,71	+0,20	0,98	0,22
2	n-Hexanol (125,33)	$5\cdot10^{-4}$ $5\cdot10^{-3}$ $5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-1}$	200,7 199,6 198,1 184,0	200,0 199,7 198,0 185,4	0,22	0,13	0,85	79	200,0 199,8 198,1 184,0	0,19	0,05	0,96	0,17
11	2-Chlortoluol (117,21)	$5\cdot10^{-4}$ $5\cdot10^{-3}$ $5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-1}$	198,1 197,5 192,4 148,9	199,8 198,7 191,8 146,6	0,80	0,47	0,82	8,4	200,0 199,1 192,4 149,0	0,58	0,64	0,94	0,65
12	Capronsäure (124,90)	$5\cdot10^{-4}$ $5\cdot10^{-3}$ $5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-1}$	197,5 196,6 185,3 138,3	199,2 196,5 185,0 135,9	0,73	0,50	0,63	12,2	199,5 197,2 185,2 138,1	0,51	0,35	0,75	0,74
25	Hexanaon-(2) (123,65)	$5\cdot10^{-4}$ $5\cdot10^{-3}$ $5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-1}$	198,2 199,5 184,5 104,9	199,7 197,7 184,9 100,1	1,34	0,88	0,82	3,4	199,9 198,5 184,5 104,7	0,49	1,24	1,03	1,89

Flüssigszintillator DiPo				Modell A					Modell B				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	Substanz (V_o)	[Q]	$K_{e,i}$	K_i	$\bar{\Delta}$	q	p	$[Q]_L$	K_i	$\bar{\Delta}$	q_o	q_p	K_q
26	Capronaldehyd (122,15)	$5\cdot10^{-4}$ $5\cdot10^{-3}$ $5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-1}$	200,1 198,1 181,9 90,4	199,6 197,2 182,1 85,0	1,38	1,01	0,81	2,8	199,9 198,4 181,8 90,4	0,09	1,47	1,09	2,55
30	Pyren (fest) F.Q.	$5\cdot10^{-4}$ $5\cdot10^{-3}$ $5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-1}$	196,7 170,9 104,9 71,0	180,3 162,2 127,2 60,0	7,76	0,85	0,28	10,8	192,0 170,2 114,9 48,7	6,28	0,74	0,63	4,80
31	Phthalodinitril (128,0) F.Q.	$5\cdot10^{-4}$ $5\cdot10^{-3}$ $5\cdot10^{-2}$ $5\cdot10^{-1}$	191,6 154,5 64,9 38,5	168,0 143,4 100,1 23,5	11,6	1,05	0,25	2,4	180,5 141,8 78,1 28,8	5,90	1,13	0,58	8,98

Herrn Prof. Dr. B. Gonsior danke ich vor allem für seine Bereitschaft, diese Arbeit zu betreuen, für unzählige wertvolle und nützliche Anregungen während vieler Diskussionen, zu denen er immer wieder Zeit fand, und ganz besonders danke ich für sein außerordentliches Verständnis, das er meiner ungewöhnlichen Situation entgegenbrachte.

Herzlich danken möchte ich noch vielen Angehörigen des Instituts, die mir in allen Dingen, mit denen man als "Betriebsfremder" zu kämpfen hat, immer wieder Hilfe und Unterstützung gaben.

Lebenslauf

1922	als Sohn des Kaufmannes Karl Renner und seiner Ehefrau Marie, geb. Albus, am 23. September in Czernowitz/Bukowina, geboren
1929-1933	Volksschulbesuch in Czernowitz
1933-1940	Besuch des Gymnasiums in Czernowitz
1940	Umsiedlung nach Deutschland
1940-1945	Wehrdienst
1941	Reifeprüfung als Externist an der Rheingauschule in Berlin-Friedenau
1945-1950	Studium der Chemie an der Technischen Hochschule Graz
1950	Diplomprüfung und 2. Staatsexamen Thema der Arbeit: "Das Raman-Spektrum und Struktur der Salpetersäure und ihrer wässrigen Lösungen" bei Prof. Dr. K.W.F. Kohlrausch
1950-1953	Wissenschaftliche Hilfskraft am physikalischen Institut der T.H. Graz
1954-1958	Betriebsassistent bei der Eisenwerkgesellschaft Maximilianshütte, Sulzbach-Rosenberg, Opf.
1958-1966	Assistent und Betriebsleiter bei der Ilseder-Hütte, Peine
1966-1973	Dozent für mehrere naturwissenschaftliche Fächer an der Staatlichen Ingenieurschule für Maschinenbau und Elektrotechnik, Gelsenkirchen
seit 1973	Professor F.H.L. für Experimentalphysik an der Fachhochschule Bochum

Ich versichere, daß ich meine Dissertation

"Untersuchung des Quenching und der beim Meßprozeß mit Flüssigszintillatoren auftretenden Verzerrung von β-Spektren"

selbständig ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe und daß ich sie in der jetzigen oder in ähnlicher Form noch keiner anderen Fakultät eingereicht habe.

Bochum, den 16. Dezember 1981

Helmut Feuerer

Ich versichere, daß ich meine Dissertation

"Untersuchung des Quenching und der beim Meßprozeß mit Flüssigszintillatoren auftretenden Verzerrung von β-Spektren"

selbständig ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe und daß ich sie in der jetzigen oder in ähnlicher Form noch keiner anderen Fakultät eingereicht habe.

Bochum, den 16. Dezember 1981

Helmut Brauer